



Cláudia Sofia Martins Ribeiro

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Acetalização de glicerol e fenilacetaldeído assistida por pervaporação em reactor de membrana catalítica

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, FCT/UNL

Co-orientador: Doutora Maria Helena Casimiro, FCT/UNL

Júri:

Presidente:	Prof. Doutora Isabel Maria Rola Coelho
Arguente:	Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos
Vogais:	Prof. Doutor Joaquim Silvério Marques Vital
	Doutora Maria Helena Freitas Casimiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2013

Copyright © Cláudia Sofia Martins Ribeiro, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador o Professor Doutor Joaquim Vital por todos os ensinamentos transmitidos durante este trabalho experimental. Também gostaria de agradecer pelo apoio dado e pela disponibilidade que demonstrou ao longo deste semestre.

À Doutora Helena Casimiro pelo apoio prestado durante todo o trabalho experimental e pela total disponibilidade que demonstrou.

À Professora Doutora Ana Ramos pelas sugestões e pelo apoio demonstrado.

À D. Maria da Palma e à Mafalda pela colaboração dada no laboratório e pela simpatia demonstrada.

À D. Maria José Carapinha pela sua simpatia e por estar sempre pronta a ajudar.

Ao meu colega de laboratório, Bruno, por todo o apoio e auxílio prestados durante todo o trabalho. Gostaria de agradecer também à Rita por toda a ajuda prestada durante as primeiras semanas de trabalho no laboratório.

A todos os meus amigos que tive o enorme prazer de conhecer durante este meu percurso académico. Em especial, ao João, agradeço não só pelo apoio dado durante a execução trabalho, mas também por todo o apoio, toda a compreensão e todo o carinho dados durante estes últimos anos.

E por ultimo, quero agradecer à minha família, especialmente aos meus pais e ao meu irmão pelo apoio, compreensão e carinho incondicionais demonstrados desde o primeiro dia deste curso e por me possibilitarem esta caminhada que culminou na conclusão deste trabalho. O meu mais sincero obrigado.

Resumo

Nos últimos anos temos assistido ao aumento da procura de novos aromas e novas fragrâncias por parte de indústrias, como a indústria alimentar ou a indústria cosmética. Conciliar essa procura com o aproveitamento de um subproduto da produção de biodiesel, o glicerol, é uma estratégia aliciante do ponto de vista industrial. O aroma de jacinto pode ser sintetizado através da acetalização do glicerol com fenilacetaldeído, na presença de um catalisador ácido. Sendo esta uma reacção reversível, é limitada pelo equilíbrio, pelo que é sugerida a destilação reactiva de forma a aumentar a conversão da reacção.

Neste trabalho experimental é sugerida a acetalização de glicerol e fenilacetaldeído assistida por pervaporação em reactor de membrana polimérica catalítica, como alternativa à destilação reactiva. Ao combinar a catálise da reacção com o processo de separação de um dos produtos da reacção numa única operação, este tipo de reactor revela-se uma alternativa vantajosa, eliminando o uso de solventes de extracção e permitindo operar nas condições óptimas do processo.

Foi efectuado o estudo cinético da reacção de acetalização, a várias temperaturas, catalisada pelo catalisador KIT-6 sulfonado, previamente sintetizado. Este catalisador foi caracterizado através das isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto e por titulações ácido-base.

Prepararam-se membranas catalíticas compósitas por dispersão de zeólito H-USY e KIT-6 sulfonado em matrizes de poli (álcool vinílico) (PVA) reticuladas com glutaraldeído. As membranas foram caracterizadas por medição de ângulos de contacto, percentagem de inchamento e por FTIR.

As membranas foram testadas em reactor de membrana com pervaporação acoplada, utilizando azoto seco como gás de varrimento, de forma a estudar o efeito da carga de catalisador, efeito da espessura da camada de separação e o efeito da utilização de diferentes catalisadores na reacção.

Palavras-chave: Glicerol, Acetalização, Reactor de membrana catalítico, Membranas compósitas de PVA, Zeólito H-USY, KIT-6 sulfonado

Abstract

In the last years we have witnessed the increasing demand of new flavors and fragrances by the industries such as the food industry and the cosmetic industry. From an industrial perspective, reconcile this demand with the use of glycerol (a biodiesel's production byproduct) represents an attractive strategy. The hyacinth fragrance can be synthesized by acetalization of glycerol with phenylacetaldehyde in the presence of an acid catalyst. Since this is a thermodynamically limited reaction, the reactive distillation is mentioned as a process used to enhance the reaction conversion.

In the present work, the acetalization of glycerol with phenylacetaldehyde in a pervaporation assisted catalytic membrane reactor is suggested as an alternative to the reactive distillation. The membrane reactor is an advantageous alternative by combining a membrane-based separation with a catalytic chemical reaction in one device. This reactor also allows to operate the process in optimal conditions without using solvents.

A kinetic study of the acetalization reaction catalyzed by KIT-6 functionalized with sulfonic groups was performed at different temperatures. This catalyst was characterized by N_2 adsorption and acid-base titrations.

Composite catalytic membranes were prepared by dispersion of H-USY zeolite and KIT-6 (functionalized with sulfonic groups) particles into a PVA matrix cross-linked with glutaraldehyde. The membranes were characterized by swelling, contact angles and FTIR.

In order to study the catalyst loading effect, the separation layer thickness effect and the effect of using different catalysts on the reaction, the membranes were tested by using a pervaporation assisted catalytic membrane reactor. Dry nitrogen was used as a sweep gas.

Keywords: Glycerol, Acetalization, Catalytic membrane Reactor, Composite PVA membranes, Zeolite H-USY, Sulfonic acid-functionalized KIT-6

Índice de conteúdos

Agradecimentos.....	I
Resumo.....	III
Abstract	V
Índice de figuras	XI
Índice de tabelas	XV
Abreviaturas	XVII
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Aromas e fragrâncias.....	1
1.3. Reacção de acetalização	2
1.4. Catalisadores ácidos sólidos	3
1.4.1. Zeólito H-USY	3
1.4.2. Catalisadores suportados em sílicas mesoporosas.....	4
1.5. Reactor de membrana catalítica com pervaporação acoplada	5
1.6. Membranas poliméricas compósitas.....	6
1.7. Definição de objectivos	8
2. Materiais e Métodos	9
2.1. Catalisadores suportados em sílicas mesoporosas.....	9
2.1.1. Preparação do catalisador	9
2.2.1.1. Síntese da sílica KIT-6	10
2.2.1.2. Ancoragem de grupos tiol na superfície da sílica.....	10
2.2.1.3. Oxidação dos grupos tiol a grupos sulfónicos.....	11
2.1.2. Caracterização do catalisador	12
2.1.2.1. Determinação da acidez	12
2.1.2.2. Propriedades texturais	12
2.1.3. Testes de actividade catalítica	13

2.1.3.1.	Análise das amostras recolhidas.....	15
2.2.	Membranas poliméricas compósitas.....	16
2.2.1.	Preparação das membranas poliméricas compósitas	16
2.2.1.1.	Zeólito H-USY	17
2.2.1.2.	KIT-6 Sulfonado	19
2.2.2.	Codificação das membranas poliméricas compósitas	19
2.2.3.	Caracterização das membranas poliméricas compósitas	20
2.2.3.1.	Espessura das membranas	21
2.2.3.2.	Teste de inchamento.....	21
2.2.3.3.	Ângulos de contacto	22
2.2.3.4.	Espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR)	22
2.2.4.	Testes de actividade catalítica em rector de membrana.....	23
2.2.4.1.	Análise das amostras recolhidas.....	27
3.	Resultados e Discussão	29
3.1.	Catalisadores suportados em sílicas mesoporosas.....	29
3.1.1.	Caracterização do Catalisador	29
3.1.1.1.	Determinação da acidez	29
3.1.1.2.	Propriedades texturais	30
3.1.2.	Ensaio catalítico	33
3.1.2.1.	Modelação Cinética.....	35
3.1.2.2.	Efeito da temperatura	38
3.2.	Membranas poliméricas compósitas.....	44
3.2.1.	Preparação das membranas poliméricas compósitas	44
3.2.2.	Caracterização das membranas poliméricas compósitas	45
3.2.2.1.	Afinidade com solventes e hidrofília.....	45
3.2.2.2.	Análise das membranas por FTIR	49
3.2.3.	Testes de actividade catalítica em rector de membrana.....	54
3.2.3.1.	Estudo do efeito da carga de catalisador	54

3.2.3.2.	Estudo do efeito da reutilização das membranas.....	56
3.2.3.3.	Estudo do efeito da espessura da camada selectiva.....	60
3.2.3.4.	Estudo do efeito da utilização de diferentes catalisadores	63
4.	Conclusões e trabalhos futuros.....	67
4.1.	Conclusões.....	67
4.2.	Trabalhos futuros.....	69
5.	Referencias Bibliográficas	71
6.	Anexos.....	75
Anexo A.	Curva de calibração do caudal volumétrico de azoto	75
Anexo B.	Caracterização do Catalisador	76
Anexo B.1.	Isotérmicas de adsorção	76
Anexo B.2.	Tipos de histerese.....	77
Anexo C.	Dedução da expressão da variação da conversão segundo o modelo Langmuir-Hinshelwood	78
Anexo D.	Curvas cinéticas.....	83
Anexo E.	Espectros de infravermelho	84

Índice de figuras

Figura 1.1– Reacção genérica de acetalização.	2
Figura 1.2 – Reacção de acetalização do glicerol com fenilacetaldéido. (1) 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano, (2) 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano.	3
Figura 1.3 – Estrutura do zeólito Y.	4
Figura 1.4 – Estrutura tridimensional cúbica <i>Ia3d</i> (KIT-6).	5
Figura 2.1 – Autoclaves utilizados na síntese da sílica mesopora KIT-6.	10
Figura 2.2 – Montagem experimental utilizada na ancoragem de grupos tiol na sílica KIT-6.	11
Figura 2.3 – Montagem experimental utilizada nos ensaios catalíticos da sílica mesoporosa KIT-6 funcionalizada com grupos sulfónicos.	14
Figura 2.4 – Membrana USY20GU2 suportada em membrana de Teflon.	24
Figura 2.5 – Membrana colada entre dois discos de aço inox.	24
Figura 2.6 - Reactor de membrana desmontado.	25
Figura 2.7 – Montagem experimental para reacção de acetalização em reactor de membrana.	25
Figura 3.1 – Isotérmica de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador KIT-6 sulfonado.	30
Figura 3.2 – Diâmetro de poros determinado pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda); dessorção dV/dlog(D).	32
Figura 3.3 – Representação esquemática do mecanismo reacional com catalisador KIT-6 sulfonado (parte 1).	33
Figura 3.4 - Representação esquemática do mecanismo reacional com catalisador KIT-6 sulfonado (parte 2).	34
Figura 3.5 - Representação esquemática do mecanismo reacional com catalisador KIT-6 sulfonado (parte 3).	34
Figura 3.6 - Representação esquemática do mecanismo reacional com catalisador KIT-6 sulfonado (parte 4).	35
Figura 3.7 – Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador.	37
Figura 3.8 – Variação da conversão de equilíbrio com o aumento da temperatura.	38
Figura 3.9 – Variação do $\ln(k'_{ap})$ em função do inverso da temperatura.	40

Figura 3.10 – Variação de $\ln(K_{e_{ap}})$ em função do inverso da temperatura.	41
Figura 3.11 – Variação de $\ln(K_A)$ em função do inverso da temperatura.....	42
Figura 3.12 - Variação de $\ln(K_B)$ em função do inverso da temperatura.	42
Figura 3.13 - Variação de $\ln(K_C)$ em função do inverso da temperatura.	43
Figura 3.14 - Variação de $\ln(K_D)$ em função do inverso da temperatura.	43
Figura 3.15 – Aspecto de algumas das membranas preparadas. a) USY10GU2, b) USY20GU2 c) USY40PVA2GU2 e c) USY30PVA2GU2.....	45
Figura 3.16 – Mecanismo da reacção de acetalização do PVA com glutaraldeído.....	49
Figura 3.17 – Representação esquemática da reticulação das membranas de PVA com glutaraldeído.	50
Figura 3.18 – Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY10GU2 com o espectro do PVA.....	51
Figura 3.19 – Formação da ramificação do PVA, resultante de uma reacção de reticulação incompleta.	52
Figura 3.20 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana KS20GU2 com o espectro do PVA e da membrana USY20GU2.....	53
Figura 3.21 – Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo para as membranas USY10GU2, USY20GU2, USY30GU2, USY40GU2.....	54
Figura 3.22 – Número de moles de água permeadas ao longo do tempo para as membranas USY10GU2, USY20GU2, USY30GU2, USY40GU2.....	56
Figura 3.23 – Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo na reutilização da membrana USY10GU2.	57
Figura 3.24 - Número de moles de água permeadas ao longo do tempo na reutilização da membrana USY10GU2.	58
Figura 3.25 - Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo na reutilização da membrana USY20GU2.	58
Figura 3.26 - Número de moles de água permeadas ao longo do tempo na reutilização da membrana USY20GU2.	59
Figura 3.27 - Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo para as membranas USY30GU2, USY30PVA1GU2, USY30PVA2GU2, USY30PVA3GU2.....	60

Figura 3.28 – Número de moles de água permeadas ao longo do tempo para as membranas USY30GU2, USY30PVA1GU2, USY30PVA2GU2, USY30PVA3GU2.....	61
Figura 3.29 - Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo para as membranas USY40GU2, USY40PVA1GU2, USY40PVA2GU2, USY40PVA3GU2.....	62
Figura 3.30 - Número de moles de água permeadas ao longo do tempo para as membranas USY40GU2, USY40PVA1GU2, USY40PVA2GU2 e USY40PVA3GU2.	63
Figura 3.31 - Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo para as membranas KS20GU2 e USY20GU2.	64
Figura 3.32 - Número de moles de água permeadas ao longo do tempo para as membranas KS20GU2 e USY20GU2.	65
Figura 6.1– Curva de calibração do caudal volumétrico de azoto relativa à posição da bola vermelha no rotâmetro.	75
Figura 6.2 – Classificação IUPAC para isotérmicas de adsorção de gases.....	76
Figura 6.3 – Classificação IUPAC para os tipos de histerese.	77
Figura 6.4 - Variação da conversão experimental e da conversão calculada através do modelo Langmuir-Hinshelwood para a reacção a 80 °C.	83
Figura 6.5 - Variação da conversão experimental e da conversão calculada através do modelo Langmuir-Hinshelwood para a reacção a 100 °C.	83
Figura 6.6 – Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY20GU2 com o espectro do PVA.....	84
Figura 6.7 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY30GU2 com o espectro do PVA.....	84
Figura 6.8 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY40GU2 com o espectro do PVA.....	85
Figura 6.9 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY30PVA1GU2 com o espectro do PVA.....	85
Figura 6.10 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY30PVA2GU2 com o espectro do PVA.....	86
Figura 6.11 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY30PVA3GU2 com o espectro do PVA.....	86
Figura 6.12 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY40PVA1GU2 com o espectro do PVA.....	87

Figura 6.13 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY40PVA2GU2 com o espectro do PVA.....	87
Figura 6.14 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY40PVA3GU2 com o espectro do PVA.....	88

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Reagente utilizados na síntese do catalisador KIT-6 sulfonado.	9
Tabela 2.2 – Reagentes utilizados nos testes catalíticos de KIT-6 sulfonado.	13
Tabela 2.3 – Condições reaccionais para o estudo do efeito da temperatura.	14
Tabela 2.4 – Programas de temperatura usados na cromatografia gasosa.	15
Tabela 2.5 – Factores de resposta do fenilacetaldéido e do acetal, relativamente ao undecano, na cromatografia gasosa.	16
Tabela 2.6 – Reagentes utilizados na preparação das membranas poliméricas catalíticas.	16
Tabela 2.7 – Códigos atribuídos às membranas poliméricas catalíticas preparadas.	20
Tabela 2.8 – Reagentes utilizados nos testes catalíticos em reactor de membrana.	23
Tabela 2.9 – Condições reaccionais dos ensaios catalíticos em reactor de membrana.	27
Tabela 2.10 – Programas de temperatura usados na cromatografia gasosa.	28
Tabela 3.1 – Número de centros ácidos do catalisador KIT-6 determinado por titulação ácido-base. .	30
Tabela 3.2 – Propriedades estruturais e texturais do catalisado KIT-6 sulfonado.	32
Tabela 3.3 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador.	38
Tabela 3.4 - Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador para as diferentes temperaturas.	39
Tabela 3.5 – Entalpias de adsorção para as espécies A, B, C e D.	41
Tabela 3.6 – Massas (g) e espessuras (mm) das membranas catalíticas usadas nos testes catalíticos em reactor de membrana com pervaporação acoplada.	44
Tabela 3.7 – Percentagem de inchamento (%) e ângulos de contacto (°) para as membranas catalíticas preparadas para o estudo do efeito da carga de catalisador.	46
Tabela 3.8 - Percentagem de inchamento (%) para as membranas preparadas para o estudo do efeito da espessura da camada selectiva.	47
Tabela 3.9 - Percentagem de inchamento (%) e ângulos de contacto (°) para as membranas catalíticas preparadas para o estudo do efeito do tipo de catalisador.	48

Abreviaturas

Acetal – 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

BET – Brunauer-Emmet-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

C₁₁ – Undecano

FTIR – Espectroscopia de infravermelhos por transformadas de Fourier

GC – Cromatografia Gasosa

HCl – Ácido Clorídrico

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogénio

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

LH – Langmuir-Hinshelwood

LH-RS – Langmuir-Hinshelwood com reacção de superfície como passo controlador

NaOH – Hidróxido de Sódio

PVA – Poli (álcool vinílico)

PVAc – (Poli acetado de vinilo)

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Com o progressivo interesse no biodiesel nos últimos anos, de forma a substituir os combustíveis fósseis, justifica-se a crescente produção mundial do mesmo. Acompanhando esse aumento, cresce também a produção de glicerol, subproduto proveniente da transesterificação de óleos vegetais ou animais [1]. Este facto tem revelado um excesso de produção de glicerol e tem como efeito a queda do preço de mercado do glicerol [1]. Embora o glicerol possa ser queimado como combustível, é necessário encontrar novas aplicações, de forma a produzir um produto de valor acrescentado a partir de um resíduo [1].

Este trabalho de investigação centra-se na síntese do aroma de jacinto a partir do glicerol, recorrendo a um reactor de membrana catalítica com pervaporação acoplada.

1.2. Aromas e fragrâncias

Por definição, aromas e fragrâncias são compostos orgânicos caracterizados pelos seus fortes e usualmente prazerosos, odores [2].

A sua história começa com a descoberta, por parte do ser humano, de que os componentes característicos de determinado aroma de um produto natural, poderiam ser obtidos por técnicas simples de extracção ou destilação [2]. Especiarias e resinas têm sido extraídas de fontes animais e vegetais, desde a antiguidade, sendo amplamente usadas como fragrâncias e aromas desde então [2].

Os primeiros produtos aromáticos sintéticos terão sido apresentados entre os anos 1845 e 1850. Desde essa época, o número de fragrâncias e aromas sintéticos tem aumentado devido à crescente procura de óleos essenciais, mas também porque os avanços nas áreas da química e da engenharia química permitiram a sua síntese e a sua produção industrial [2, 3].

Usados como constituintes de perfumes, produtos perfumados ou até mesmo de produtos alimentares, os aromas e as fragrâncias são mensageiros químicos, possuindo os seus receptores sensoriais nas células olfactivas, no nariz [2].

Variando entre compostos químicos simples e misturas complexas, os aromas e as fragrâncias são organizados de acordo com os grupos funcionais da molécula, segundo o sistema Beilstein, e não de

acordo com as suas propriedades sensoriais, uma vez que é difícil estabelecer uma ligação entre essas propriedades e a sua estrutura molecular [2].

1.3. Reacção de acetalização

A reacção de acetalização é, por vezes, uma via necessária de protecção selectiva de grupos carbonilo, em reacções com moléculas multifuncionais [3, 4]. Os compostos com grupos carbonilo, como os aldeídos, são convertidos no seu acetal correspondente.

Para além do interesse nos acetais como grupos protectores, muitos deles têm aplicações industriais como aromas ou fragrâncias, destacando-se a sua presença nas indústrias farmacêutica, cosmética ou alimentar [3, 4]. A conversão dos grupos carbonilo em acetal, altera profundamente a pressão de vapor e a solubilidade do composto podendo atenuar ou alterar as suas características aromáticas [3].

De uma forma geral, a acetalização é definida pela reacção de compostos com grupos carbonilo (por exemplo, aldeídos), com um álcool ou um ortoéster, na presença de um catalisador ácido [3, 4], como é representado na seguinte reacção,

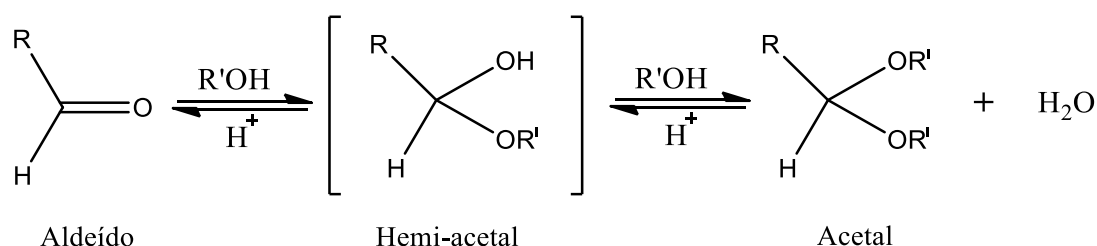


Figura 1.1– Reacção genérica de acetalização. Adaptado de [5].

Mais concretamente, neste trabalho experimental, por acetalização do fenilacetaldéido com glicerol, será obtido o acetal correspondente ao aroma característico do jacinto. Este apresenta dois isómeros, o 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e o 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano (Figura 1.3).

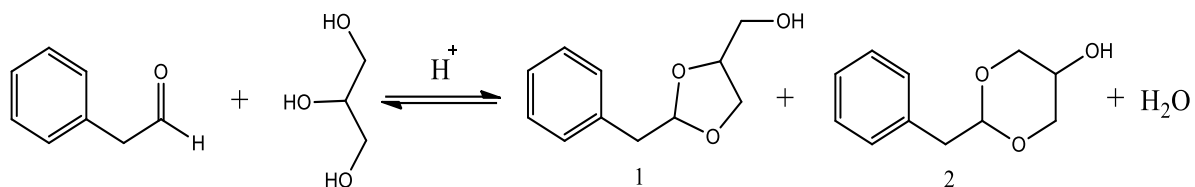


Figura 1.2 – Reacção de acetalização do glicerol com fenilacetaldeído. (1) 2-benzil-4-hidroxi-1,3-dioxanolano, (2) 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano. Adaptado de [3].

1.4. Catalisadores ácidos sólidos

Geralmente, a acetalização de cetonas só ocorre sob o efeito de ácidos fortes, como os ácidos sulfúrico, clorídrico ou p-toluenossulfónico (PTSA) [3, 4]. Por outro lado a acetalização de aldeídos pode ser efectuada na presença de ácidos fracos [3, 4], o que se pode revelar uma vantagem, uma vez que permite optar por um catalisador heterogéneo.

A catálise heterogénea, recorrendo a catalisadores ácidos sólidos, simplifica o processo de separação do catalisador e elimina os passos de neutralização do meio no final da reacção [6]. Desta forma é evitada a formação de resíduos indesejados, tornando o processo mais limpo e mais seguro [6].

Neste trabalho experimental serão usados dois tipos de catalisadores ácidos sólidos diferentes, o KIT-6 funcionalizado com grupos sulfónicos e o zeólito H-USY. De salientar que o primeiro é um catalisador suportado em sílicas mesoporosas.

1.4.1. Zeólito H-USY

Aluminossilicatos perfeitamente cristalinos, os zeólitos têm como elementos estruturais de base os tetraedros $[AlO_4]^-$ e $[SiO_4]$ [7]. Ligados pelos seus átomos de oxigénio, os tetraedros, dão origem a subunidades que se repetem, construindo enormes redes nas quais se formam supercavidades, como podemos ver na Figura 1.4 [7].

O zeólito Y, que apresenta a estrutura da faujasite, possui uma parte dos centros ácidos localizada nas supercavidades, tornando-os acessíveis à maioria das moléculas orgânicas [7]. Contudo, os centros ácidos localizados nos prismas hexagonais permanecem inacessíveis às moléculas orgânicas [7].

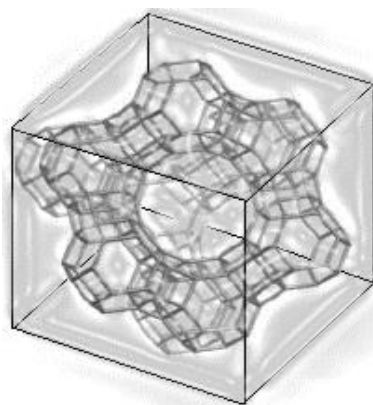


Figura 1.3 – Estrutura do zeólito Y. Adaptado de [4].

Em catálise ácida, a actividade de um zeólito irá depender do número de centros protónicos mas também da actividade dos mesmos [7]. A actividade dos centros protónicos pode ser influenciada pela força do próprio centro, pela sua localização ou até mesmo pela proximidade entre vários centros protónicos [7].

Embora o zeólito Y seja um dos materiais catalíticos mais utilizado na indústria química, revela algumas limitações relativamente à sua estabilidade [8 - 10]. Como forma de ultrapassar essas limitações foram desenvolvidas técnicas como a desaluminação através de *steaming*, que consiste num tratamento a temperatura elevada (calcinação), onde se faz passar uma corrente de vapor [8 - 10].

A desaluminação, como o próprio nome indica, removerá átomos de alumínio da estrutura do zeólito, aumentando assim o rácio Si/Al, conferindo um aumento da actividade catalítica do zeólito, uma maior estabilidade térmica e ainda uma diminuição da hidrofília do mesmo [10].

Estes materiais são tipicamente conhecidos por zeólitos H-USY (zeólito Y ultraestável), devido à sua grande estabilidade, como foi anteriormente referido.

1.4.2. Catalisadores suportados em sílicas mesoporosas

Constituídos por um suporte sobre o qual é dispersada uma substância activa, os catalisadores suportados são um dos materiais catalíticos mais utilizados a nível industrial [11].

O suporte irá conferir porosidade e resistência mecânica ao catalisador, podendo ser activo ou inactivo do ponto de vista catalítico [11].

Devido à sua elevada área superficial, os materiais mesoporosos são considerados uma boa escolha para suporte de material catalítico [12]. Entre os vários materiais mesoporosos, a sílica mesoporosa é vista com bastante interesse devido às suas promissoras propriedades físicas e químicas [12].

A sílica tem como forma mais comum a sílica sintética (SiO_2) sendo um material amorfo e com uma acidez bastante fraca, apresentando alguns grupos SiOH [11]. As sílicas mesoporosas são sintetizadas através do método sol-gel que requer, para além do uso de uma fonte de sílica, o uso de um surfactante, que irá actuar como um agente estruturante [13].

As sílicas mesoporosas com uma estrutura tridimensional cúbica $Ia\bar{3}d$ [14] apresentam particular interesse uma vez que permite um acesso mais directo aos poros da sílica por parte das moléculas, sem que exista um bloqueio de poros tão elevado como acontece em outras estruturas [15]. Um exemplo deste tipo de estrutura é a sílica mesoporosa KIT-6, que exhibe poros que podem possuir diâmetros superiores a 5nm [14] e está representada na Figura 1.5.

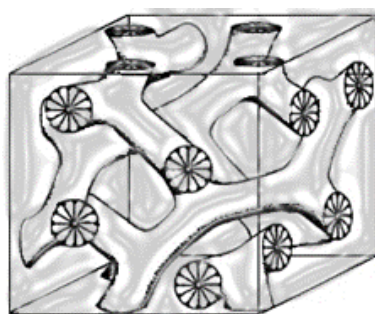


Figura 1.4 – Estrutura tridimensional cúbica $Ia\bar{3}d$ (KIT-6). Adaptado de [16].

Neste trabalho laboratorial, a sílica mesoporosa KIT-6 será funcionalizada com grupos sulfónicos, através da ancoragem de grupos tiol e sua posterior oxidação.

1.5. Reactor de membrana catalítica com pervaporação acoplada

Como referido anteriormente, os acetais podem ser obtidos através da reacção de um aldeído com um álcool. Este tipo de reacção tende para um equilíbrio químico e tem como subproduto indesejado a água [17]. Considera-se portanto que a reacção apresenta limitações termodinâmicas, que se traduzem em baixas conversões da reacção [17].

O aumento da conversão numa reacção reversível é consequência de uma entre duas práticas. A primeira via consiste em realizar a reacção com um largo excesso de um dos reagentes, o que pode acarretar elevados gastos energéticos na extracção do reagente remanescente, aumentando os custos de produção associados [18, 19]. A segunda via segue o Princípio de *Le Châtelier*, deslocando o equilíbrio no sentido directo através da remoção de um ou mais produtos da reacção [18, 20-21].

Neste trabalho prático, segue-se a segunda via, removendo continuamente um subproduto indesejado, a água e aumentando desta forma a conversão da reacção [17].

A destilação reactiva pode ser um dos métodos a aplicar de forma a maximizar a conversão deste tipo de reacções. No entanto, a destilação reactiva só é eficiente quando a diferença de volatilidades entre produtos e reagentes é suficientemente elevada [18 - 19, 22]. Outra das desvantagens da destilação reactiva resulta da dificuldade que existe em operar o processo nas condições óptimas de reacção, uma vez que as condições do processo são determinadas principalmente pelos requisitos da destilação [18, 19].

Os reactores de membrana catalítica com pervaporação acoplada surgem como uma alternativa com impacto ambiental reduzido [23]. Comparativamente à destilação reactiva é possível operar a temperaturas mais baixas, reduzindo os gastos energéticos sendo ainda eliminado o uso de solventes de extracção, o que reduz a quantidade de resíduos gerados [23, 24].

Recorrendo à tecnologia de membranas e combinando o processo de separação de um dos produtos com a própria reacção, os reactores de membrana com pervaporação acoplada permitem aumentar a conversão de reacções reversíveis [25]. Este tipo de reactores é constituído por dois compartimentos, separados fisicamente pela membrana [26]. De um dos lados da membrana circula a fase líquida e no outro lado circula a fase gasosa [26].

A palavra pervaporação deriva de dois passos básicos do processo, permeação e evaporação [18]. A separação por pervaporação depende apenas da afinidade pela membrana de cada composto a separar [27]. O transporte de um componente específico através da membrana é induzido pela diferença de pressões parciais de vapor entre os dois lados da membrana, designados por câmara da alimentação e a câmara do permeado [18]. Geralmente, esta diferença de pressões de vapor ("*driving-force*") é conseguida através do uso de um gás de varrimento ou da aplicação de vácuo no compartimento do permeado [18, 21].

A escolha do tipo de membrana a usar é de extrema importância uma vez que as características da membrana têm uma larga influência no potencial de separação dos componentes presentes na alimentação do reactor [26].

1.6. Membranas poliméricas compósitas

Definidas como uma barreira semipermeável que selectivamente permite a passagem de um ou mais compostos de uma mistura, as membranas podem ser de natureza polimérica orgânica, natureza inorgânica ou de natureza híbrida [18, 28].

A escolha do tipo de membrana é directamente influenciada pela estabilidade mecânica, térmica e química da própria membrana nas condições da reacção a efectuar [28]. As membranas inorgânicas são a escolha ideal para reacções a altas temperaturas, devido à sua elevada estabilidade térmica e química, no entanto também se revelam a escolha mais dispendiosa [29, 30]. No campo da química fina, onde as reacções são operadas a temperaturas mais baixas, a escolha mais usual são as membranas de natureza polimérica orgânica [29].

A permeabilidade e a selectividade da membrana são, para além da sua estabilidade mecânica, térmica e química, dois parâmetros de extrema importância na optimização do processo de separação [31]. Estes dois parâmetros são influenciados não só pela mobilidade ou rigidez das cadeias poliméricas mas também pela distância entre estas cadeias [32]. Tipicamente, uma elevada rigidez da cadeia traduz-se num aumento da selectividade, no entanto a permeabilidade da membrana é reduzida. Por outro lado, quanto mais distantes se apresentarem as cadeias poliméricas, maior será a permeabilidade da membrana mas a sua selectividade ficará comprometida [32].

Uma das conhecidas vantagens das membranas poliméricas é a possibilidade de um controlo fino de concentrações de reagentes nas proximidades dos centros activos do catalisador [33]. A afinidade entre o polímero e o catalisador é considerada de extrema importância [23]. Ao garantir uma elevada adesão entre o polímero e o catalisador é evitada a lixiviação do segundo para o meio reaccional [23]. Quando um catalisador heterogéneo é incorporado numa matriz polimérica é possível alterar o polímero, garantindo a sua adesão ao catalisador e optimizando a sorção selectiva de reagentes e produtos, beneficiando assim a performance do catalisador [23, 33].

O poli (álcool vinílico) (PVA) é um polímero proveniente da hidrólise do acetado de polivinilo (PVAc), podendo facilmente ser transformado em fibras, filmes ou membranas poliméricas [34]. Este polímero, para além da sua elevada hidrofilia, exhibe uma boa estabilidade térmica e mecânica, tornando-o atractivo na síntese de membranas poliméricas [33].

As matrizes de PVA necessitam de ser alteradas não só para melhorar as suas propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas mas também para diminuir a solubilidade do PVA em soluções aquosas [33]. Os hidrogéis de PVA que não sofrem modificações prévias exibem uma estabilidade em água bastante reduzida, o que pode danificar a integridade da membrana e diminuindo a sua performance [35]. A estrutura das matrizes poliméricas pode sofrer modificações através de várias técnicas como a copolimerização, a mistura de vários polímeros ou a aplicação de agentes reticulantes [18].

A reticulação é a técnica mais usual quando se trata de estabilizar membranas de PVA, podendo influenciar bastante a permeabilidade e a selectividade da membrana [36]. Nas membranas de PVA, a reticulação ocorre devido à reacção entre o agente reticulante e os grupos hidroxilo existentes no PVA [35]. Ao bloquear alguns dos grupos OH presentes na membrana, esta tornar-se-á mais hidrofóbica. Existem vários agentes reticulantes que podem ser aplicados nas membranas de PVA. Agentes

reticulantes como o ácido maleico, o formaldeído ou o glutaraldeído são amplamente referidos na literatura [35].

A estrutura reticulada do PVA usando o glutaraldeído como agente reticulante, advém da reacção entre os grupos hidroxilo do PVA e os grupos aldeído do glutaraldeído, na presença de um catalisador ácido [37]. O uso do glutaraldeído como agente reticulante pode revelar-se uma vantagem, uma vez que a reacção referida pode ser efectuada à temperatura ambiente, não sendo necessário um gasto de energia associado a esta reacção [35].

No presente trabalho, através da técnica de inversão de fase serão desenvolvidas membranas poliméricas catalíticas. A inversão de fase consiste na transformação, de forma controlada, de um polímero que se encontra na fase líquida na sua fase sólida [28]. O polímero usado nas membranas será o PVA, reticulado com glutaraldeído. A reticulação irá auxiliar a imobilização dos catalisadores a usar, zeólito USY e KIT-6 sulfonado. Ao introduzir cadeias carbonadas, através da reticulação, é evitada a união das cadeias poliméricas por pontes de hidrogénio, melhorando desta forma as propriedades de transporte da membrana.

1.7. Definição de objectivos

O objectivo do presente trabalho de investigação passa pelo desenvolvimento de membranas catalíticas compósitas de PVA reticuladas com glutaraldeído. Os catalisadores que serão dispersos na matriz de PVA são o zeólito H-USY e o catalisador KIT-6 sulfonado, que também será sintetizado no decorrer deste trabalho de investigação. Antes da dispersão deste último catalisador nas membranas é necessário fazer previamente uma análise da reacção de acetalização em reactor *batch* usando o catalisador KIT-6 sulfonado livre. Nesta análise aplicar-se-á um modelo cinético que permite descrever um possível mecanismo reaccional e as interacções entre as espécies envolvidas e os centros ácidos do catalisador.

As membranas desenvolvidas serão então aplicadas na reacção de acetalização do glicerol com o fenilacetaldéído em reactor de membrana com pervaporação acoplada, de modo a otimizar a conversão da reacção. Assim, pretende-se estudar as propriedades de transporte da membrana catalítica segundo o efeito da carga de catalisador, o efeito da espessura da camada selectiva e segundo o efeito da utilização de um catalisador diferente.

2. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados todos os procedimentos necessários à síntese do catalisador KIT-6 sulfonado e à preparação próprias membranas poliméricas catalíticas.

2.1. Catalisadores suportados em sílicas mesoporosas

Este subcapítulo destina-se à descrição de todos os procedimentos efectuados na síntese do catalisador mesoporoso, bem como a enumeração de todos os reagentes necessários nessa mesma síntese. Serão também descritos todos os processos de caracterização do catalisador, assim como o procedimento seguido nos testes catalíticos do catalisador. Como mencionado anteriormente, preparou-se um catalisador ácido sólido a partir da sílica mesoporosa KIT-6, funcionalizado com grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$).

2.1.1. Preparação do catalisador

Tabela 2.1 – Reagente utilizados na síntese do catalisador KIT-6 sulfonado.

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
Pluronic P123	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}.\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$	5800	Sigma-Aldrich CAS:9003-11-6
Ácido clorídrico 35%	HCl	36,46	Riedel de Haën CAS: 7647-01-0
1-Butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74,12	Merk CAS: 71-36-3
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208,33	Sigma-Aldrich CAS: 78-10-4
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,06	AGA CAS: 64-17-5
3-Metoxipropiltrimetoxisilano 95%	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	196,34	Sigma-Aldrich CAS: 4420-74-0
Tolueno	C_7H_8	92,14	Sigma-Aldrich CAS: 108-88-3
Peróxido de hidrogénio 30%	H_2O_2	34,01	Panreac CAS: 7722-84-1
Ácido sulfúrico 95-97%	H_2SO_4	98,08	Sigma-Aldrich CAS:7664-93-9

Na tabela anterior (Tabela 2.1) são apresentados todos os reagentes que constam da síntese da sílica mesoporosa KIT-6, bem com todos os reagentes necessários à ancoragem dos grupos tiol (-SH) na superfície da sílica e sua posterior oxidação a grupos sulfônicos (-SO₃H).

De referir que o procedimento descrito de seguida foi efectuado duas vezes, para que a quantidade de catalisador fosse suficiente.

2.2.1.1. Síntese da sílica KIT-6

A síntese da sílica KIT-6 teve por base o procedimento seguido por Kim *et al* [14]. Foram dissolvidos 4 g de Pluronic P123 em 144 g de água destilada e 7,9 g de HCl a 35% sob agitação a 35 °C. Depois da dissolução completa, foram adicionados de uma só vez 4 g de 1-butanol e, após 1 hora de agitação, adicionou-se 8,6 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A solução permaneceu então sob agitação a 35 °C durante 24 horas. Concluído este período, a solução foi colocada em autoclave fechado e aquecida a 100 °C durante 24 horas (ver Figura 2.1). O precipitado obtido foi filtrado a quente e seco na estufa a 100 °C durante 24 horas. Por fim, o fino pó obtido foi lavado com uma mistura de etanol e HCl e posteriormente calcinado ao ar a 550 °C.



Figura 2.1 – Autoclaves utilizados na síntese da sílica mesoporosa KIT-6.

2.2.1.2. Ancoragem de grupos tiol na superfície da sílica

O passo de ancoragem de grupos tiol (-SH) foi efectuado após a calcinação da sílica mesoporosa KIT-6. Efectuada a calcinação, 1 g da sílica KIT-6 foi evacuada a 120 °C durante a noite. Posteriormente, o material foi refluxado a cerca de 90 °C numa solução com 20 mL de tolueno seco e 5 mL de 3-

metoxipropiltrimetoxisilano (3-MPTMS), durante 6 horas, na montagem exibida na Figura 2.2. Por fim, o sólido foi separado por filtração, lavado com tolueno seco e seco ao ar a 70 °C.

O tolueno utilizado foi antecipadamente seco sobre peneiros moleculares 4 Å, previamente activados na mufla a 300 °C durante 30 minutos. O arrefecimento dos peneiros moleculares foi efectuado num exsiccador a vácuo.



Figura 2.2 – Montagem experimental utilizada na ancoragem de grupos tiol na sílica KIT-6.

2.2.1.3. Oxidação dos grupos tiol a grupos sulfónicos

Concluída a ancoragem dos grupos tiol foi efetuada a sua oxidação a grupos sulfónicos. O sólido foi agitado em 230 mL de H₂O₂ 35% durante 24 horas a 60 °C. Findo este período, o sólido foi filtrado e lavado com água e etanol, sendo posteriormente suspenso em 100 mL de H₂SO₄ 0,1 M, durante 15 minutos, para acidificação. Por fim, foi separado por filtração, lavado com água até atingir pH neutro e seco a 60 °C durante a noite.

2.1.2. Caracterização do catalisador

Para uma melhor compreensão do comportamento catalítico do catalisador em estudo é necessário deter um conhecimento profundo das características morfológicas do mesmo. As características morfológicas que têm especial interesse são a área superficial específica, o volume específico de poros e a sua distribuição de tamanhos.

2.1.2.1. Determinação da acidez

Método da titulação ácido-base

As titulações ácido-base são usadas como técnica de caracterização de catalisadores uma vez que possibilitam a determinação de centros activos do catalisador. Esta técnica consiste no tratamento de uma determinada quantidade de catalisador com uma solução básica (NaOH 0,01 M). Posteriormente um determinado volume da solução que esteve em contacto com o catalisador é titulada por uma solução ácida (HCl 0,01 M). A solução mãe, solução básica que não contactou com o catalisador, é também titulada para que seja possível o cálculo dos centros activos do catalisador. Este cálculo baseia-se na diferença de moles de NaOH determinados em cada uma das soluções.

Foram colocados, num recipiente, 100 mg de catalisador e 20 mL da solução básica, solução de NaOH 0,01 M, posteriormente o recipiente foi selado adequadamente e colocado num agitador orbital durante 24 horas.

Terminado esse período precedeu-se à titulação de 10 mL de cada uma das soluções, solução em contacto com o catalisador e solução mãe, com uma solução de HCl 0,01M.

2.1.2.2. Propriedades texturais

Adsorção de azoto

A técnica de caracterização de catalisadores por adsorção de azoto é amplamente usada com o intuito de determinar a morfologia do catalisador [38]. O ponto essencial desta técnica passa pela determinação das isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto, permitindo determinar a área superficial, o volume médio de poros e a distribuição do tamanho de poros do catalisador KIT-6 sulfonado [38].

Para o catalisador KIT-6 sulfonado, foram traçadas isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto a 77 K, utilizando um aparelho ASAP2010 da Micromeritics.

2.1.3. Testes de actividade catalítica

A sílica preparada e funcionalizada por grupos sulfónicos preparada neste trabalho foi utilizada como catalisador ácido sólido na reacção de acetalização do glicerol com o fenilacetaldeído.

Na tabela seguinte (Tabela 2.2) são apresentados todos os reagentes necessários à realização dos ensaios catalíticos.

Tabela 2.2 – Reagentes utilizados nos testes catalíticos de KIT-6 sulfonado.

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
Glicerol 86-88%	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	Scharlau CAS: 56-81-5
Fenilacetaldeído ≥ 90%	C ₈ H ₈ O	120,15	Sigma-Aldrich CAS: 122-78-1
Undecano ≥ 99%	C ₁₁ H ₂₄	156,31	SAFC CAS: 1120-21-4
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,06	AGA CAS: 64-17-5

Foram efectuados vários ensaios da reacção de acetalização em reactor *batch*, onde se estudou o efeito da temperatura. Todos os ensaios catalíticos foram conduzidos à pressão atmosférica, em montagens iguais. As montagens eram constituídas por um balão de duas tubuladuras equipado com um condensador de refluxo em banho de silicone, com controlo de temperatura (Figura 2.3).



Figura 2.3 – Montagem experimental utilizada nos ensaios catalíticos da sílica mesoporosa KIT-6 funcionalizada com grupos sulfônicos.

O balão foi carregado com 14 mL de glicerol, 12 mL de fenilacetaldéido e 1 mL de undecano (padrão interno). A solução permaneceu no balão sob agitação até ser atingida a temperatura de reacção. A reacção foi posteriormente iniciada com a adição de 0,5 g de catalisador KIT-6 sulfonado.

No decorrer do teste catalítico foram recolhidas amostras periodicamente. Depois de dissolvidas em etanol e centrifugadas a uma velocidade de 10000 rpm, separou-se o líquido sobrenadante para ser analisado por cromatografia gasosa.

O efeito da temperatura foi estudado com a realização de três ensaios a diferentes temperaturas, mais concretamente, a 70 °C, 80 °C e 100 °C.

De seguida é apresentada a tabela resumo das condições reaccionais dos ensaios efectuados para o estudo do efeito da temperatura (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Condições reaccionais para o estudo do efeito da temperatura.

Estudo do efeito da temperatura	Condições reaccionais				
	Número de ensaios	Pressão da reacção (atm)	Temperatura da reacção (°C)	Massa de catalisador (g)	Velocidade de agitação (rpm)
	3	1	70	0,5	700
			80		
			100		

2.1.3.1. Análise das amostras recolhidas

Todas as amostras recolhidas durante os testes de actividade catalítica realizados com o catalisador KIT-6 em reactor *batch* foram analisadas por cromatografia gasosa (GC). Foi utilizado um cromatógrafo Konik HRGC 3000-C equipado com um detector de ionização de chama, FID (Flame Ionization Detector), e uma coluna BGB-1 (poli-dimetilsiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. O programa de temperatura utilizado é exibido na Tabela 2.4, sendo a temperatura do injectores de 220 °C e a temperatura do detector de 350 °C

Tabela 2.4 – Programas de temperatura usados na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	100 °C
Isotérmica 1	2 min
Velocidade de aquecimento	10 °C/min
Temperatura intermédia	140 °C
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de aquecimento	20 °C/min
Temperatura final	320 °C

Na Tabela 2.5 apresentam-se os factores de resposta calculados para o fenilacetaldéido e para o acetal relativamente ao padrão interno, undecano. Estes valores correspondem ao declive da recta obtida por regressão linear das razões molares do composto em questão e do padrão interno em função da razão das áreas obtidas por integração dos respectivos picos cromatográficos:

$$\frac{n_i}{n_{C_{11}}} = Fr \times \frac{A_i}{A_{C_{11}}}$$

Equação 2.1

onde n_i e $n_{C_{11}}$ são, respectivamente, o numero de moles do componente i e de undecano. Por outro lado A_i e $A_{C_{11}}$ correspondem à área dos picos dos cromatogramas do componente i e do undecano, respectivamente.

Tabela 2.5 – Factores de resposta do fenilacetaldéido e do acetal, relativamente ao undecano, na cromatografia gasosa.

Composto	Factor de resposta	Coefficiente de correlação
Fenilacetaldéido	1,1832	0,9772
Acetal	0,6730	0,9763

2.2. Membranas poliméricas compósitas

Este subcapítulo tem como objectivo a descrição de todos os procedimentos necessários à preparação de membranas poliméricas catalíticas, sendo também enumerados os reagentes essenciais à sua preparação. O procedimento de todas as técnicas de caracterização das membranas e de todos os ensaios catalíticos efectuados no reactor de membrana também serão apresentados.

2.2.1. Preparação das membranas poliméricas compósitas

No presente trabalho foram preparadas membranas poliméricas catalíticas recorrendo a dois catalisadores diferentes: o zeólito H-USY e o catalisador KIT-6 sulfonado. O polímero usado em todas as membranas foi o PVA sendo o agente reticulante o glutaraldeído.

A Tabela 2.6 apresenta os reagentes necessários à preparação das membranas poliméricas catalíticas.

Tabela 2.6 – Reagentes utilizados na preparação das membranas poliméricas catalíticas.

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
Poli (álcool vinílico) ≥ 99%	$(C_2H_4O)_x$	89,00-98,00	Sigma-Aldrich
			CAS: 9002-89-5
Glutaraldeído 50%	$C_5H_8O_2$	100,12	Fluka-Analytical
			CAS: 111-30-8
Metanol	CH_4O	32,04	Sigma-Aldrich
			CAS: 67-56-1

O zeólito H-USY usado foi fornecido pela ZEOLYST INTERNATIONAL e tem o nome comercial CBV 720. Este possui centros ácidos de Brönsted, apresenta uma razão Si/Al = 30, uma área superficial de 780 m²/g e um tamanho de célula unitária de 24,28 Å [39].

O catalisador KIT-6 sulfonado foi também ele preparado durante este trabalho prático, como foi documentado anteriormente.

2.2.1.1. Zeólito H-USY

As membranas poliméricas catalíticas que usam o zeólito H-USY como catalisador foram preparadas com dois objectivos diferentes. As primeiras membranas foram preparadas com o objectivo de estudar o efeito da carga de catalisador. Posteriormente foram preparadas membranas de forma a estudar o efeito do aumento da espessura da camada selectiva em relação à camada catalítica.

Efeito da carga de catalisador

Preparou-se uma solução aquosa de 500 mL com 10% (p/p) de PVA ($\geq 99\%$ hidrolisado), dissolvendo 50 g de PVA em água a 80 °C, durante 24 horas e com agitação magnética. Preparada a solução e após o seu arrefecimento, foram então preparadas membranas com 1 g de PVA e com diferentes cargas de catalisador.

Para cada uma das membranas foram preparados dois erlenmeyers, a um dos erlenmeyers foram adicionados 10 mL de PVA 10% (p/p). No segundo erlenmeyer colocaram-se 10 mL de água destilada e adicionou-se 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 g de zeólito H-USY (Zeolyst CBV720), para membranas com 10, 20, 30 e 40% de carga de catalisador, respectivamente. A massa de catalisador, m_{cat} , a utilizar em cada uma das membranas foi calculada a partir da massa de PVA, m_{PVA} , através da seguinte expressão,

$$m_{cat} = m_{PVA} \times \%carga$$

Equação 2.2

Ambos os erlenmeyers foram posteriormente colocados num banho de ultrassons durante 15 minutos. O banho de ultrassons permite o desarejamento de ambas as soluções, evitando a formação de bolhas de ar na membrana, o que afectaria muito negativamente as suas propriedades de sorção e transporte.

Finalizado o período no banho de ultrassons, a suspensão do catalisador em água foi adicionada ao erlenmeyer onde se encontravam os 10 mL de PVA 10% (p/p). Esta solução permaneceu sob agitação magnética durante 1 hora e 30 minutos.

Todas as membranas preparadas no presente trabalho apresentam uma percentagem de reticulação de 2%, sendo o agente reticulante o glutaraldeído. O volume de glutaraldeído foi determinado admitindo que cada mole de glutaraldeído reage com 4 grupos hidroxilo, isto é, 4 moles de álcool vinílico, o que é traduzido na Equação 2.3.

$$n_{GA} = \left(\frac{n_{AV} \times \%Ret}{4} \right) \Leftrightarrow V_{GA} = \frac{PM_{GA} \times \left(\frac{m_{AV} \times \%Ret}{PM_{AV} \times 4} \right)}{\rho_{GA}}$$

Equação 2.3

Onde, n_{GA} e n_{AV} representam, respectivamente, o número de moles de glutaraldeído e de álcool vinílico. PM_{GA} e PM_{AV} são, respectivamente o peso molecular do glutaraldeído e do álcool vinílico. V_{GA} representa o volume de glutaraldeído e ρ_{GA} a sua densidade. Por fim, $\%Ret$ é referente à percentagem de reticulação da membrana.

Concluído o período de agitação da mistura, representando 2% de reticulação, foram adicionados 20,3 μ L de glutaraldeído e a mistura voltou a ser agitada durante 5 minutos. Posteriormente, a mistura foi transferida para uma caixa de Petri e colocada numa placa de aquecimento a 40 °C durante 2 horas, de forma a evaporar lentamente uma percentagem da água aí existente e completar a reacção de reticulação.

Findo o período de aquecimento, foram adicionados cerca de 20 mL de metanol com uma pipeta Pasteur e a membrana repousou durante 10 minutos, de seguida o metanol foi retirado da caixa de Petri novamente com uma pipeta Pasteur. Este procedimento foi repetido 3 vezes, de forma a inverter a fase da membrana, transformando-a na sua fase sólida e possibilitando o seu destacamento do vidro da caixa de Petri. Por fim, a membrana secou ao ar durante 24 horas.

Efeito da espessura da camada selectiva

Para este estudo foram preparadas três membranas com 30% e três membranas com 40% de carga de catalisador. O polímero utilizado foi o PVA, como referido anteriormente. As membranas apresentam também 2% de reticulação, sendo o agente reticulante utilizado o glutaraldeído.

Numa primeira fase, foi repetido o procedimento de preparação das membranas poliméricas catalíticas descrito anteriormente. Posteriormente, após a secagem das membranas, foram adicionadas camadas de PVA em cada uma das membranas, de forma a aumentar gradualmente a espessura da camada selectiva em relação à camada catalítica.

Assim, foram colocados cerca de 20 mL da solução de PVA 10% (p/p) a 80 °C sob agitação magnética, de forma a retirar alguma água, tornando o PVA mais viscoso. Posteriormente, o PVA foi aplicado na superfície da membrana. Por fim, a membrana ficou novamente a secar ao ar durante 24 horas.

2.2.1.2. KIT-6 Sulfonado

Foi preparada apenas uma membrana com o catalisador KIT-6 Sulfonado, com 20% de carga de catalisador. O polímero utilizado foi novamente o PVA e o agente reticulante foi o glutaraldeído, para uma membrana com 2% de reticulação.

O procedimento seguido para a preparação desta membrana foi o mesmo que foi descrito anteriormente, para as membranas desenvolvidas para o estudo do efeito da carga de catalisador.

2.2.2. Codificação das membranas poliméricas compósitas

De forma a simplificar a identificação de cada uma das membranas preparadas, foi atribuído um código a cada uma delas, tendo em conta que o polímero usado foi sempre o PVA.

Para as membranas desenvolvidas para o estudo do efeito da carga de catalisador foi atribuído o código “**USYxxGUyy**”. Onde “**USY**” indica que a membrana tem como catalisador o zeólito H-USY e “**GU**” indica o agente reticulante, glutaraldeído. Por outro lado, **xx** e **yy** representam a percentagem de carga de catalisador e percentagem de reticulação, respectivamente.

O código escolhido para as membranas do estudo do efeito da espessura da camada selectiva foi “**USYxxPVAzGUyy**”. Este código é em tudo semelhante ao anterior no entanto, foi adicionado “**PVA**” para indicar que a espessura da camada selectiva desta membrana é superior, **z** representa apenas a ordem de aumento de espessura.

Por ultimo, à membrana que tem como catalisador o KIT-6 sulfonado foi atribuído o código “**KSxxGUyy**”. Onde “**KS**” indica que a membrana foi preparada com o catalisador KIT-6 sulfonado.

Tabela 2.7 – Códigos atribuídos às membranas poliméricas catalíticas preparadas.

	Código	Catalisador	%Carga	%Reticulação	PVA/Cat.
Efeito da carga de catalisador	USY10GU2	H-USY	10	2	1
	USY20GU2	H-USY	20	2	1
	USY30GU2	H-USY	30	2	1
	USY40GU2	H-USY	40	2	1
Efeito da espessura da camada selectiva	USY30PVA1GU2	H-USY	30	2	0,320
	USY30PVA2GU2	H-USY	30	2	0,753
	USY30PVA3GU2	H-USY	30	2	1,094
	USY40PVA1GU2	H-USY	40	2	0,385
	USY40PVA2GU2	H-USY	40	2	0,625
	USY40PVA3GU2	H-USY	40	2	0,702
Efeito do catalisador	KS20GU2	KIT-6 Sulfonado	20	2	1

A Tabela 2.7 resume os códigos atribuídos a cada uma das membranas e as suas características.

2.2.3. Caracterização das membranas poliméricas compósitas

Esta secção pretende apresentar as técnicas de caracterização das membranas utilizadas neste trabalho experimental e o seu procedimento.

2.2.3.1. Espessura das membranas

A espessura de todas as membranas foi medida recorrendo a um micrómetro com uma precisão de 0,001 mm (Braive Instruments, S.A.). Para cada membrana realizaram-se 10 medições em diferentes locais da superfície da mesma e determinou-se a espessura por média aritmética.

2.2.3.2. Teste de inchamento

A capacidade de inchamento dos hidrogéis, como o PVA reticulado com glutaraldeído, deve-se à presença de grupos hidrofílicos nas cadeias poliméricas [40]. O inchamento de cada polímero depende da natureza do próprio polímero bem como do grau de reticulação usado no polímero [40].

A percentagem de inchamento (H) permite avaliar a afinidade do polímero para uma determinada substância líquida e traduz-se na seguinte expressão [40],

$$H = \frac{w_i - w_0}{w_0} \times 100\%$$

Equação 2.4

onde, w_0 representa a massa inicial (ou massa seca) do polímero e w_i a massa do polímero depois de submetido ao teste de inchamento.

Com o objectivo de determinar a percentagem de inchamento das membranas, imergiu-se uma amostra de cada uma das membranas, previamente pesadas, em cerca de 20 mL de um solvente, durante 24 horas à temperatura ambiente e sob agitação. O teste de inchamento foi efectuado em água, fenilacetaldéído e glicerol. Finalizado esse período, retirou-se o excesso de solvente com papel absorvente e pesaram-se novamente as membranas.

Para calcular a percentagem de inchamento relativamente ao peso seco das membranas, foi necessário pesar mais uma amostra de cada uma das membranas e secá-las na estufa de vácuo a 100 °C, durante 24 horas.

2.2.3.3. Ângulos de contacto

O termo molhabilidade descreve o contacto entre um líquido e uma superfície sólida e é resultado das suas interacções intramoleculares [41]. O grau de molhabilidade é descrito pelo ângulo de contacto, ângulo formado entre a interface líquida e a superfície sólida [41].

Teoricamente, o ângulo de contacto advém da consideração de um equilíbrio termodinâmico entre três fases: fase líquida que será depositada na superfície sólida, a fase sólida e ainda a fase gasosa que representa o meio envolvente, definido pela equação de *Young* [41].

$$0 = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta$$

Equação 2.5

Onde, γ_{SG} , γ_{SL} e γ representam a energia interfacial sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, respectivamente. O ângulo de contacto é representado por θ . No entanto a equação de *Young* assume uma superfície completamente plana [41].

Para determinar os ângulos de contacto das membranas foi necessário preparar amostras das membranas de cada carga diferente, 10, 20, 30 e 40% de carga de zeólito H-USY, mas também da membrana de 20% de carga de KIT-6 sulfonado. As amostras foram preparadas espalhando 4 gotas de cada uma das membranas, com catalisador e agente reticulante adicionados, numa lâmina de microscópio. As lâminas foram posteriormente colocadas numa placa de aquecimento a 40 °C para que as gotas secassem e reticulassem.

Os ângulos de contacto foram determinados recorrendo a um goniómetro e ao seu *software* respectivo, CAM 100 série 110057, que capturou 10 imagens sucessivas, de uma gota de água destilada depositada sobre uma amostra de membrana.

2.2.3.4. Espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho (IV) tem por base o princípio de que todos os grupos funcionais e ligações atómicas de uma determinada molécula exibem modos de vibração associados a uma frequência específica, que se situa na região do infravermelho (4000-200 cm⁻¹) [5].

Utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier em fragmentos de todas as membranas desenvolvidas utilizando pastilhas de KBr, num FTIR Spectrometer

Spectrum 1000 da PERKIM-ELMER. Todas as amostras foram previamente secas numa estufa com vácuo a 40 °C durante 24 horas.

2.2.4. Testes de actividade catalítica em reactor de membrana

Todas as membrana catalíticas preparadas foram testadas em reactor de membrana, sendo o procedimento igual para todas. Os reagentes necessários à realização de todos os testes catalíticos em reactor de membrana, são apresentados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Reagentes utilizados nos testes catalíticos em reactor de membrana.

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
Glicerol 86-88%	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	Scharlau CAS: 56-81-5
Fenilacetaldéido ≥ 90%	C ₈ H ₈ O	120,15	Sigma-Aldrich CAS: 122-78-1
Undecano ≥ 99%	C ₁₁ H ₂₄	156,31	Sigma-Aldrich CAS: 1120-21-4
Anidrido Acético	C ₄ H ₆ O ₃	102,09	Merk CAS: 108-24-7
Ácido Sulfúrico 95-97%	H ₂ SO ₄	98,08	Sigma-Aldrich CAS: 7664-93-9
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,06	AGA CAS: 64-17-5
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	60,10	Merk CAS: 71-23-8
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	128,20	Sigma-Aldrich CAS: 111-84-2
Azoto	N ₂	28,01	Air Liquide CAS: 7727-37-9

Todo o processo que envolve a realização destes testes em reactor de membrana inicia-se com o suporte da membrana numa membrana de Teflon, de forma a aumentar a resistência mecânica desta. Na Figura 2.4 é possível verificar a membrana **USY20GU2** suportada numa membrana de Teflon.



Figura 2.4 – Membrana USY20GU2 suportada em membrana de Teflon.

A membrana foi posteriormente cortada em forma de círculo com cerca de 7,2 cm de diâmetro e colada entre os dois discos de aço inox perfurados, como é possível verificar na Figura 2.5. Este suporte da membrana no interior do reactor previne eventuais rupturas da matriz polimérica.



Figura 2.5 – Membrana colada entre dois discos de aço inox.

Finalizada esta primeira etapa do processo, o reactor é finalmente fechado. Na Figura 2.6 é ainda possível verificar o interior do reactor de membrana.



Figura 2.6 - Reactor de membrana desmontado.

Com o reactor fechado e devidamente isolado, foi colocada uma resistência com protecção de borracha de silicone na parte exterior do reactor, para fornecer o aquecimento necessário ao reactor de membrana.

É possível verificar a montagem experimental para a realização da reacção de acetalização em reactor de membrana na Figura 2.7.

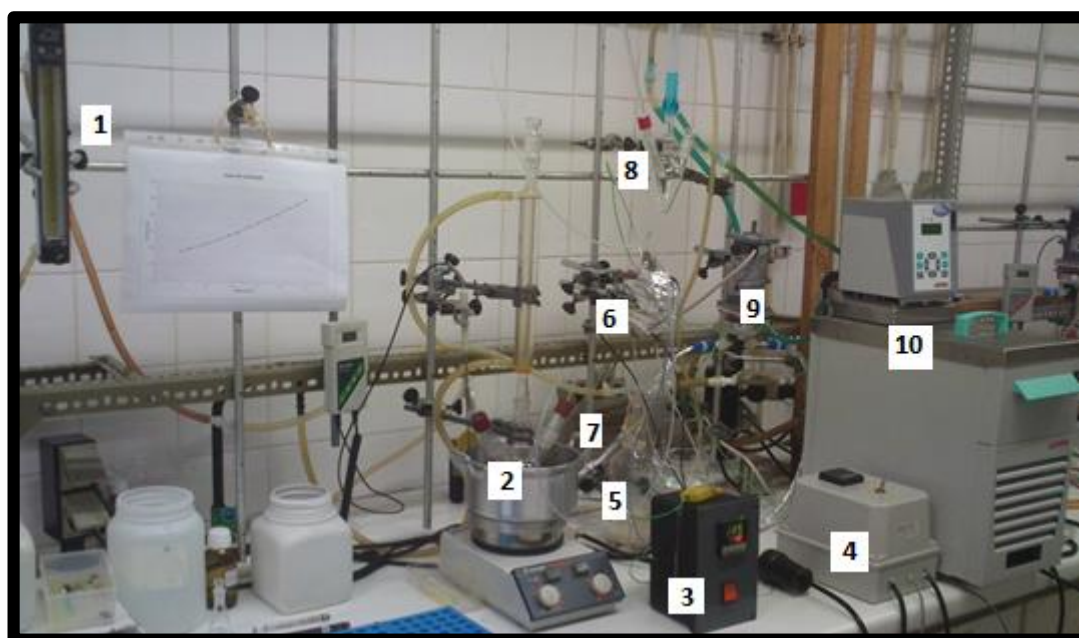


Figura 2.7 – Montagem experimental para reacção de acetalização em reactor de membrana. (1)

Caudalímetro para regular o caudal de azoto; (2) Balão de alimentação; (3) Controlador de temperatura interna do reactor; (4) Controlador de temperatura externa do reactor; (5) Sistema de absorção gás-líquido; (6) Reactor de membrana; (7) Controlador de caudal; (8) Solução de identificação de água permeada; (9) Bomba de pistão rotativo; (10) Sistema de refrigeração.

Primeiramente, carregou-se o balão de alimentação (2) com 45 mL de glicerol e iniciou-se a sua circulação pelo reactor de membrana, permanecendo assim durante a noite de forma a garantir o inchamento da membrana. A circulação é feita através de uma bomba de pistão rotativo FMI LAB PUMP MODEL RHV – FLUID METERING, INC (9), controlada pelo controlador de caudal FMI STROKE RATE CNTROLLER MODEL V200 – FLUID METERING, INC (7).

Concluído este período foi iniciada a agitação no balão de alimentação (2) e o seu aquecimento até 100 °C. O aquecimento do reactor de membrana também é iniciado, sendo controlado pelo controlador de temperatura externo (4) até 100 °C. Desta forma foi-nos permitida uma temperatura de cerca de 70 °C no interior do reactor, verificada no controlador de temperatura interna (3).

No instante em que a temperatura interna do reactor estabilizou nos 70 °C adicionaram-se ao balão de alimentação 19,5 mL de fenilacetaldéido e 12,7 mL de undecano (padrão interno), iniciando a reacção.

Com o início da reacção, iniciou-se também a passagem de azoto pelo reactor, a um caudal de 120 mL/min, sendo previamente desidratado no sistema de absorção gás-líquido, contendo ácido sulfúrico 95-97%. O caudal de azoto é controlado por um rotâmetro (OMEGA – FL 3103SA) e calibrado através de um caudalímetro (ver anexo A). Posteriormente à sua passagem a corrente de azoto é conduzida até um balão em forma de pêra, balão de permeado, (8) que contem 31,7 mL de anidrido acético. O ácido acético formado a partir do anidrido acético é relativamente volátil, pelo que foi também montado um sistema de refrigeração (10).

Foram recolhidas amostras periodicamente de ambos os balões, balão de alimentação e balão de permeado. As amostras do balão de alimentação foram dissolvidas em etanol e as amostras do balão de permeado foram adicionados 1-propanol e n-nonano (padrão interno). Estas amostras foram posteriormente analisadas por cromatografia gasosa.

Com o objectivo de estudar a estabilidade catalítica da membrana, as membranas **USY10GU2** e **USY20GU2** foram reutilizadas. A membrana **USY10GU2** foi reutilizada uma vez e a membrana **USY20GU2** foi reutilizada duas vezes. Para se reutilizar a membrana, toda a mistura reaccional foi retirada do reactor de membrana e todo o circuito foi limpo através passagem de glicerol pelo mesmo. Posteriormente, foi repetido todo o procedimento referido anteriormente, à excepção dos passos de montagem do reactor e de inchamento da membrana.

Na Tabela 2.9 são apresentadas as condições reaccionais de todos os ensaios catalíticos efectuados e reactor de membrana.

Tabela 2.9 – Condições reaccionais dos ensaios catalíticos em reactor de membrana.

	Membrana Catalítica	Total de Utilizações	Reutilização	Temperatura (°C)	Tempo de Reacção (h)
Efeito da carga de catalisador	USY10GU2	1	r0	64,0	81,0
			r1	73,0	79,0
	USY20GU2	2	r0	67,8	74,7
			r1	71,8	77,2
			r2	77,2	76
	USY30GU2	-	r0	74,1	76,1
	USY40GU2	-	r0	66,6	74,8
Efeito da espessura da camada de separação	USY30PVA1GU2	-	r0	71,0	77,7
	USY30PVA2GU2	-	r0	74,8	80,5
	USY30PVA3GU2	-	r0	72,7	84,1
	USY40PVA1GU2	-	r0	79,8	24,4
	USY40PVA2GU2	-	r0	80,7	63,5
	USY40PVA3GU2	-	r0	76,9	76,8
Efeito do catalisador	KS20GU2	-	r0	76,9	26,8

2.2.4.1. Análise das amostras recolhidas

Todas as amostras recolhidas nos testes de actividade catalítica em reactor de membrana foram analisadas por cromatografia gasosa (GC). Foi utilizado um cromatógrafo Konik HRGC 3000-C equipado com um detector de ionização de chama, FID (Flame Ionization Detector), e uma coluna BGB-1 (poli-dimetilsiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. O programa de temperatura utilizado diferiu com o tipo de amostra que era analisado, isto é, consoante a amostra era do retido (alimentação) ou do permeado. A temperatura do injector em ambos os casos era de 220 °C e a temperatura do detector de 350 °C. Os programas de temperatura utilizados são exibidos na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 – Programas de temperatura usados na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor	
	Retido	Permeado
Temperatura inicial	100 °C	60 °C
Isotérmica 1	2 min	5 min
Velocidade de aquecimento	10 °C/min	10 °C/min
Temperatura intermédia	140 °C	100 °C
Isotérmica 2	0 min	0 min
Velocidade de aquecimento	20 °C/min	20 °C/min
Temperatura final	320 °C	320 °C

Os factores de resposta calculados para o fenilacetaldeído e para o acetal relativamente ao padrão interno, undecano, foram apresentados anteriormente no capítulo referente a catalisadores suportados em sílicas mesoporosas (Tabela 2.5).

Como referido anteriormente, nos testes catalíticos efectuados em reactor de membrana foram retiradas amostras tanto do retido como do permeado. A água, durante estes testes catalíticos, foi permeada para uma solução de anidrido acético, o qual reage com a água produzindo ácido acético. As amostras para a cromatografia foram preparadas adicionando-se 1 mL de 1-propanol e 100 µL n-nonano (padrão interno) a 100 µL da amostra de permeado. Foi admitido um factor de resposta igual a 1 para o acetato de propilo em relação ao padrão interno.

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos durante a realização deste trabalho de investigação e será efectuada também a discussão desses mesmos dados.

3.1. Catalisadores suportados em sílicas mesoporosas

Nesta secção apresentam-se todos os resultados obtidos nos testes efectuados de forma a caracterizar a sílica mesoporosa KIT-6 funcionalizada com grupos sulfónicos (-SO₃H). Serão também apresentados os resultados obtidos nos ensaios catalíticos deste catalisador.

3.1.1. Caracterização do Catalisador

3.1.1.1. Determinação da acidez

Método da titulação ácido-base

Como referido anteriormente, em materiais e métodos, para que a quantidade de catalisador KIT-6 sulfonado fosse suficiente, a síntese deste foi repetida uma vez. Para facilitar a compreensão, KIT-6.A será a designação futura para o catalisador preparado numa primeira vez e KIT-6.B para o catalisador preparado na segunda vez.

Realizaram-se titulações ácido-base com o objectivo de determinar o número de centros ácidos para ambos os catalisadores, KIT-6.A e KIT-6.B, antes da sua junção.

Para titular 10 mL da solução mãe, solução NaOH 0,01M, foram necessários 10 mL de HCl 0,01 M.

O número de centros ácidos por unidade de massa de catalisador, ou seja, a sua densidade de centros, é apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Número de centros ácidos do catalisador KIT-6 determinado por titulação ácido-base.

Catalisador	V_{toma} (mL)	$V_{\text{HCl } 0,01 \text{ M}}$ (mL)	Centros Ácidos (mmol.gcat ⁻¹)
KIT-6.A	10	7,1	0,58
KIT-6.B	10	8	0,40

3.1.1.2. Propriedades texturais

Adsorção de azoto

Através da adsorção de azoto a 77 K foi determinada a isotérmica de adsorção e dessorção para o catalisador KIT-6 sulfonado. É possível visualizar a isotérmica obtida na Figura 3.1.

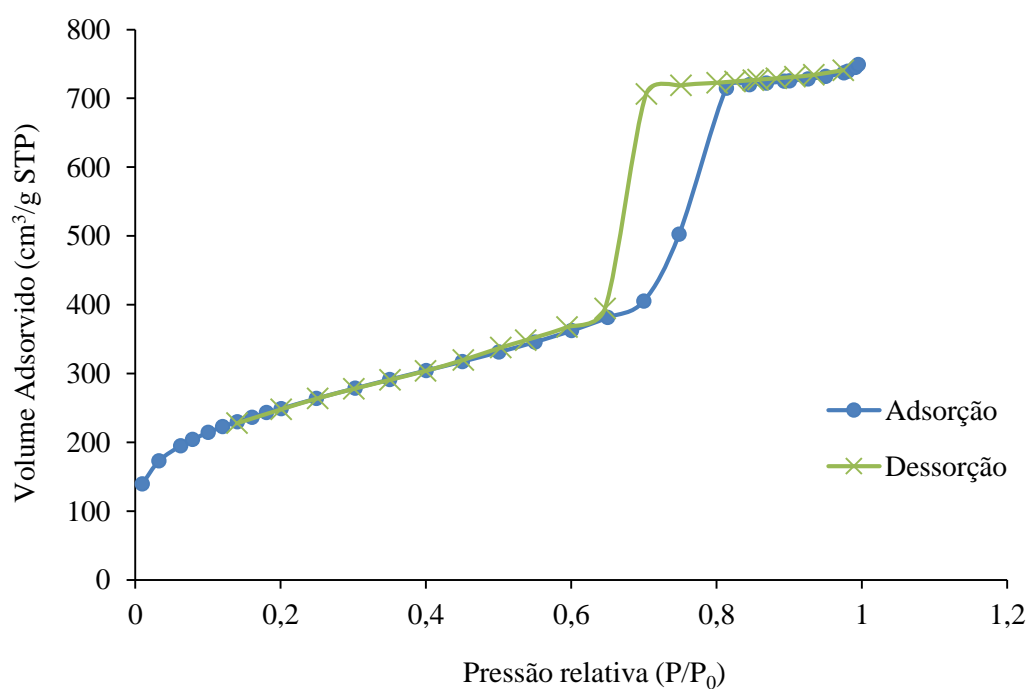


Figura 3.1 – Isotérmica de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador KIT-6 sulfonado.

Através da Figura 3.1 é possível concluir que a isotérmica apresentada é do tipo IV (ver Anexo B.1). Estas isotérmicas apresentam um patamar a pressões relativas altas, e podem também apresentar o

fenómeno de histerese, associado às diferentes pressões de saturação que se fazem sentir durante a condensação do vapor e durante a evaporação do líquido dos poros. Este tipo de isotérmica apresenta histerese do tipo H2 (ver Anexo B.2), sendo esta uma característica de sólidos com mesoporos. Esta observação torna-se expectável para o catalisador KIT-6 sulfonado uma vez que este catalisador é uma sílica mesoporosa funcionalizada com grupos sulfónicos [11].

A equação de BET (Equação 3.1) permite determinar a capacidade da monocamada que posteriormente poderá ser usada para o cálculo da área específica do catalisador [11]. Assim,

$$\frac{\frac{P}{p^0}}{n^a(1 - \frac{P}{p^0})} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c - 1}{n_m^a c} \frac{P}{p^0}$$

Equação 3.1

representa a linearização da equação de BET, onde n_m^a é a capacidade da monocamada. Esta é posteriormente usada na Equação 3.2 [11],

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m$$

Equação 3.2

de onde se retira o valor da área específica (área de BET) do catalisador (ver Tabela 3.2).

O gráfico apresentado na Figura 3.2 representa a distribuição do tamanho de poros do catalisador KIT-6 sulfonado. A distribuição de tamanho de poros foi obtida através do método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

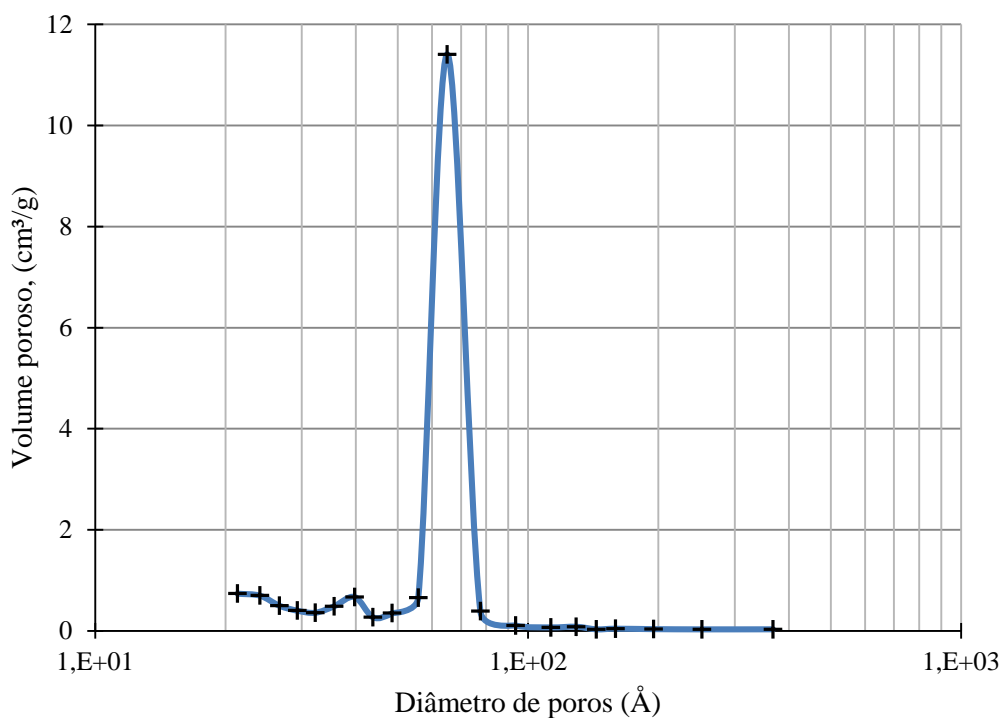


Figura 3.2 – Diâmetro de poros determinado pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda); dessorção $dV/d\log(D)$.

Todos os valores obtidos para a caracterização estrutural e textural do catalisador KIT-6 sulfonado, são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Propriedades estruturais e texturais do catalisado KIT-6 sulfonado.

Área de BET (m²/g)	897,66
Área de superfície externa (m²/g)	776,59
Área microporosa (m²/g)	121,06
Volume poroso (cm³/g) (método BJH)	1,21
Volume microporoso (cm³/g)	0,05
Diâmetro médio de poros (Å) (método BET)	50,80
Diâmetro médio de poros (Å) (método BJH)	55,35

3.1.2. Ensaaios catalíticos

O catalisador KIT-6 sulfonado foi testado na reacção de acetalização do glicerol com o fenilacetaldeído, em reactor *batch*. Os testes de actividade catalítica deste catalisador foram efectuados a temperaturas diferentes, mais concretamente, 70 °C, 80 °C e 100 °C.

O mecanismo da reacção de acetalização do glicerol com o fenilacetaldeído catalisada pela sílica mesoporosa KIT-6 funcionalizada com grupos sulfónicos é apresentado de seguida.

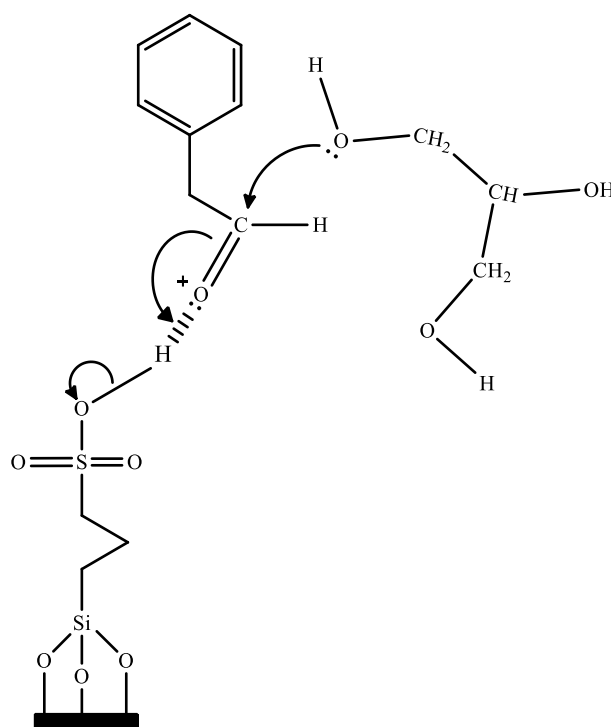


Figura 3.3 – Representação esquemática do mecanismo reacional com catalisador KIT-6 sulfonado (parte 1).

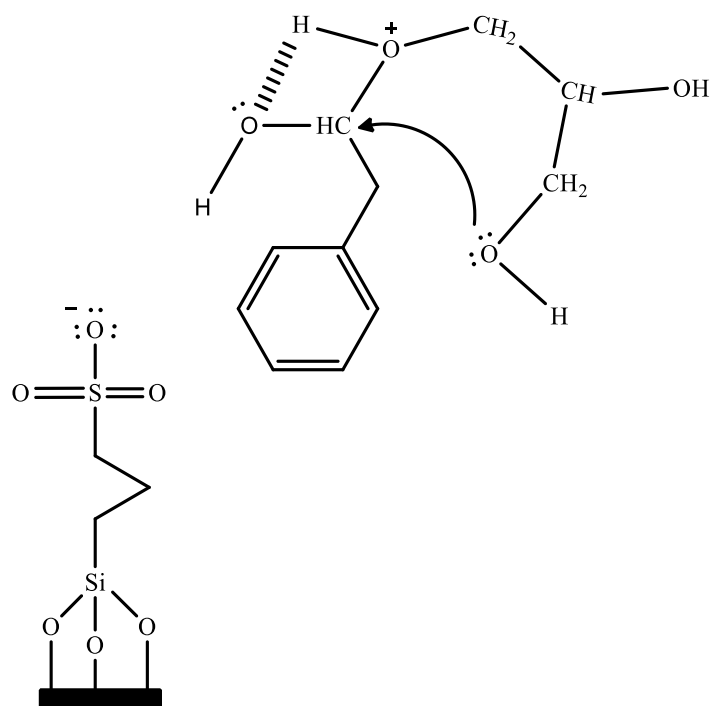


Figura 3.4 - Representação esquemática do mecanismo reacional com catalisador KIT-6 sulfonado (parte 2).

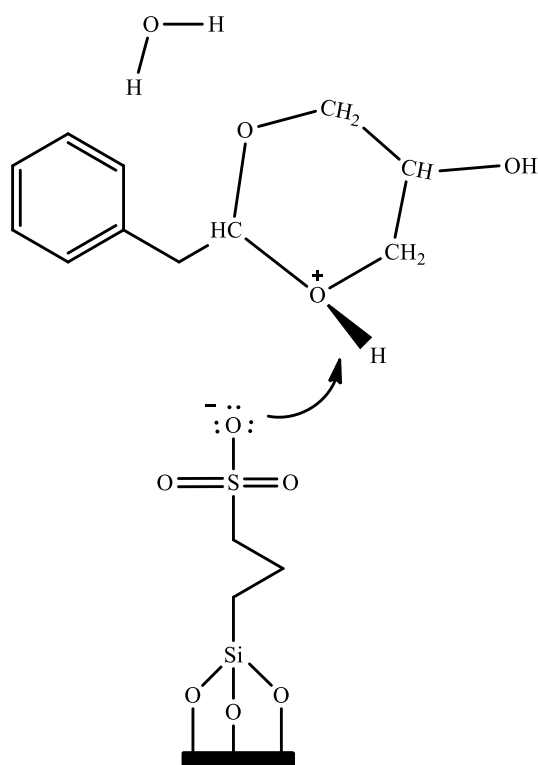


Figura 3.5 - Representação esquemática do mecanismo reacional com catalisador KIT-6 sulfonado (parte 3).

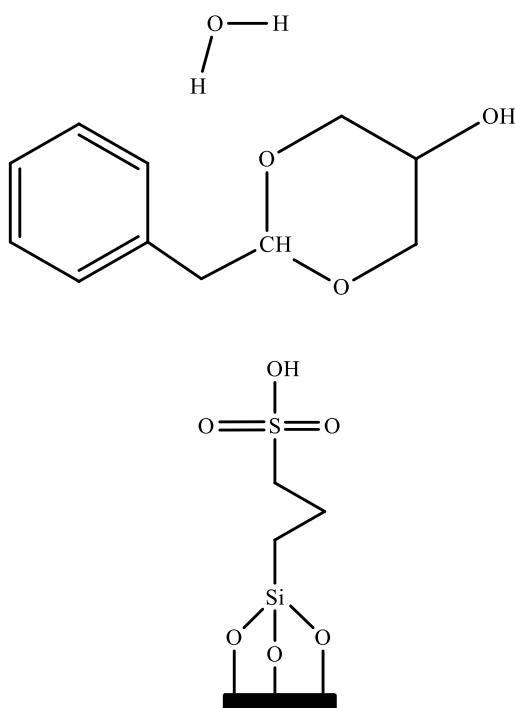


Figura 3.6 - Representação esquemática do mecanismo reacional com catalisador KIT-6 sulfonado (parte 4).

Através de um modelo cinético foram determinadas os parâmetros como a contante cinética, a constante de equilíbrio ou as constantes de adsorção de cada uma das espécies. Estes ensaios permitem ainda determinar a energia de activação e as entalpias de reacção e de adsorção de cada espécie.

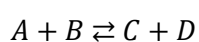
Recorrendo aos factores de resposta (Tabela 2.5) determinados para o fenilacetaldeído e para o acetal e às áreas obtidas por integração dos respectivos picos cromatográficos, foi possível determinar o número de moles de fenilacetaldeído e de acetal ao longo do tempo, em todas as reacções.

3.1.2.1. Modelação Cinética

Estudos efectuados anteriormente [5], revelaram que o modelo reaccional que melhor descreve tanto o comportamento da reacção como as interacções entre as espécies é o modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) admitindo a reacção de superfície como passo controlador (LH-RS).

Os valores de conversão experimentais que se ajustaram ao modelo referido anteriormente foram obtidos através de um ensaios catalíticos efectuados a diferentes temperaturas com 0,5 g de KIT-6 sulfonado, 14 mL de glicerol e 12 mL de fenilacetaldeído.

A reacção de acetalização do glicerol com fenilacetaldeído pode ser descrita por:



onde,

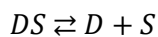
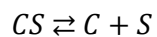
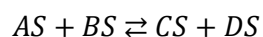
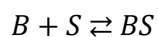
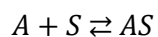
$A \equiv$ Fenilacetaldeído

$B \equiv$ Glicerol

$C \equiv$ 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

$D \equiv$ Água

O modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) admite que a reacção ocorre entre as espécies adsorvidas. O mecanismo proposto é então:



onde,

$A \equiv$ Fenilacetaldeído

$B \equiv$ Glicerol

$C \equiv$ 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

$D \equiv$ Água

$S \equiv$ Centro activo livre

A equação que descreve a variação da conversão ao longo do tempo admitindo a reacção de superfície como passo controlador é traduzida pela expressão apresentada de seguida. É possível verificar a dedução desta equação no Anexo C.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} k'_{ap} C_{A0} \left(\frac{(1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{e_{ap}}}}{(1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X^2)} \right)$$

Equação 3.3

Onde K_A , K_B , K_C e K_D representam as constantes de adsorção das espécies A, B, C e D respectivamente ($L \cdot mol^{-1}$), k'_{ap} representa a constante cinética aparente ($L^2 \cdot mol^{-1} \cdot gcat^{-1} \cdot min^{-1}$) e $K_{e_{ap}}$ a constante de equilíbrio aparente.

Na Figura 3.7, a título de exemplo, é apresentada a curva cinética experimental e a calculada, para a reacção realizada a 70 °C, segundo o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador. As restantes curvas cinéticas experimentais e calculadas são apresentadas no Anexo D.

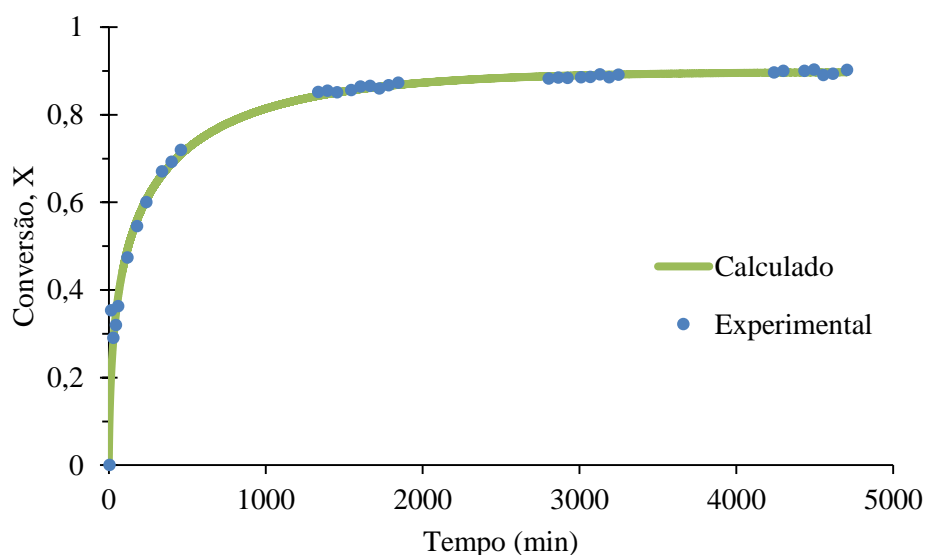


Figura 3.7 – Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador.

Os parâmetros de ajuste obtidos para o modelo de Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador, para a reacção efectuada a 70 °C, são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador.

k'_{ap} ($L^2 \cdot mol^{-1} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot min^{-1}$)	K_{eap}	K_A ($L \cdot mol^{-1}$)	K_B ($L \cdot mol^{-1}$)	K_C ($L \cdot mol^{-1}$)	K_D ($L \cdot mol^{-1}$)
0,0006	8,3003	0,0063	0,0386	0,0574	1,6743

3.1.2.2. Efeito da temperatura

Com ensaios efectuados a diferentes temperaturas, 70 °C, 80 °C e 100 °C, mas mantendo todas as outras condições operatórias, pretendeu-se avaliar o comportamento da reacção com a temperatura. Foram também determinadas constantes como a energia de activação, a entalpia da reacção de acetalização e a entalpia das reacções de adsorção.

Aplicando o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador aos pontos experimentais obtidos para as reacções efectuadas a 70 °C, 80 °C e 90 °C, obteve-se o gráfico apresentado na Figura 3.8, onde é possível verificar a variação da conversão de equilíbrio com o aumento da temperatura.

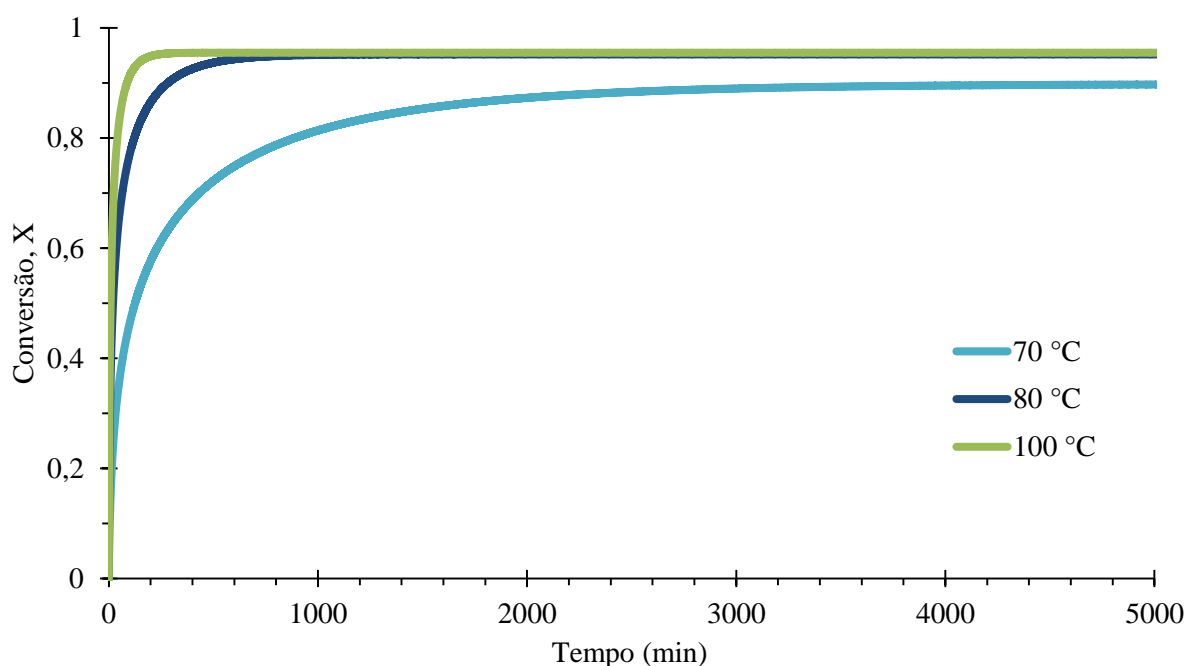


Figura 3.8 – Variação da conversão de equilíbrio com o aumento da temperatura.

Para cada um dos ensaios efectuados a diferentes temperaturas foram determinados os parâmetros de ajuste de acordo com o modelo Langmuir-Hinshelwood, como referido anteriormente (ver anexo D).

Na Tabela 3.4 é possível verificar os valores atribuídos a cada um dos parâmetros de ajuste do modelo.

Tabela 3.4 - Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador para as diferentes temperaturas.

T (°C)	k'_{ap} (L ² .mol ⁻¹ .gcat ⁻¹ .min ⁻¹)	$K_{e_{ap}}$	K_A (L.mol ⁻¹)	K_B (L.mol ⁻¹)	K_C (L.mol ⁻¹)	K_D (L.mol ⁻¹)
70	0,0006	8,3003	0,0063	0,0386	0,0574	1,6743
80	0,0034	20,9263	0,0067	0,0815	0,0547	1,5002
100	0,0155	22,5845	0,0068	0,2993	0,0510	1,5650

Avaliando o efeito da temperatura na conversão de equilíbrio da reacção, verifica-se que a reacção de acetilização será uma reacção endotérmica, uma vez que a contante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura.

Através da linearização da equação de Arrhenius (Equação 3.4) obtém-se a equação de uma recta, através da qual é possível determinar a energia de activação, multiplicando o seu declive pela constante dos gases perfeitos.

$$k'_{ap} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k'_{ap} = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

Equação 3.4

Onde, A representa o factor pré-exponencial, E_a a energia de activação (J.mol⁻¹) e R a contante dos gases perfeitos (8,3145 J.mol⁻¹K⁻¹).

A partir do gráfico da Figura 3.9, que relaciona $\ln(k'_{ap})$ com o inverso da temperatura é possível obter a equação de uma recta que representa a linearização da equação de Arrhenius. Assim, pela Figura 3.9, verifica-se que $\frac{E_a}{R}$ apresenta um valor de 13182, o que corresponde a uma energia de activação de 109,603 kJ.mol⁻¹.

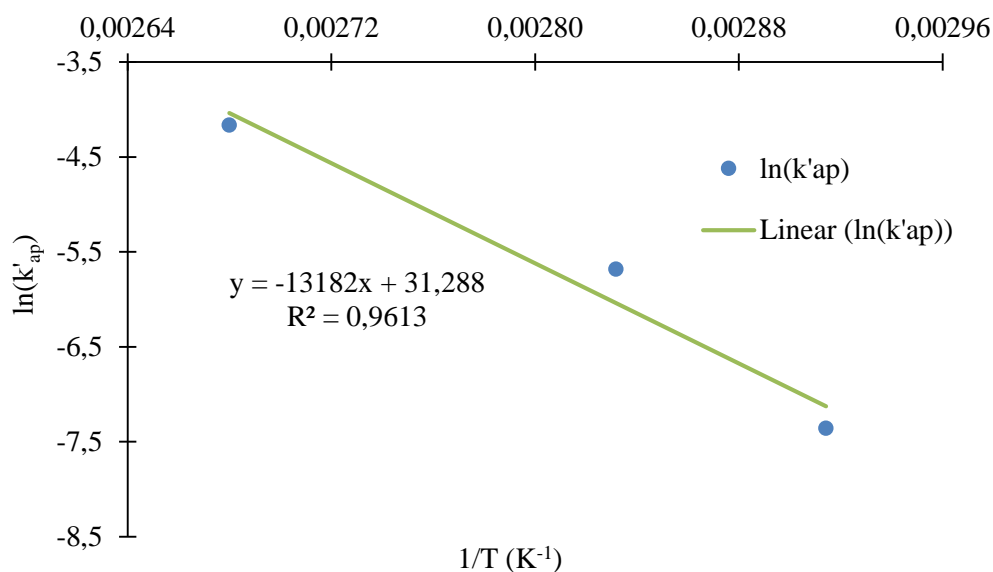


Figura 3.9 – Variação do $\ln(k'_{ap})$ em função do inverso da temperatura.

Por outro lado, a entalpia de reacção padrão (ΔH°_r) pode ser determinada recorrendo à linearização da equação de van't Hoff. Esta linearização representa uma recta da qual pode ser obtido o valor da entalpia de reacção padrão. Para tal, multiplica-se o declive da recta pela constante dos gases perfeitos.

$$Ke = Ke_{(Tr)} \exp\left(\frac{\Delta H^\circ_r}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln(Ke) = \ln(Ke_{(Tr)}) - \frac{\Delta H^\circ_r}{R} \times \frac{1}{T}$$

Equação 3.5

Onde, $Ke_{(Tr)}$ representa a constante de equilíbrio a uma temperatura de referência ($J.mol^{-1}$).

A Figura 3.10 representa o gráfico que relaciona $\ln(Ke)$ com o inverso da temperatura. A equação da linha de tendência representada corresponde à linearização da equação de van't Hoff. Assim, pela Figura 3.10, é possível verificar que $\frac{\Delta H^\circ_r}{R}$ exibe um valor de 3804,6 desta forma, a entalpia de reacção padrão assumirá um valor de 31,633 $kJ.mol^{-1}$, confirmando mais uma vez que estamos na presença de uma reacção endotérmica.

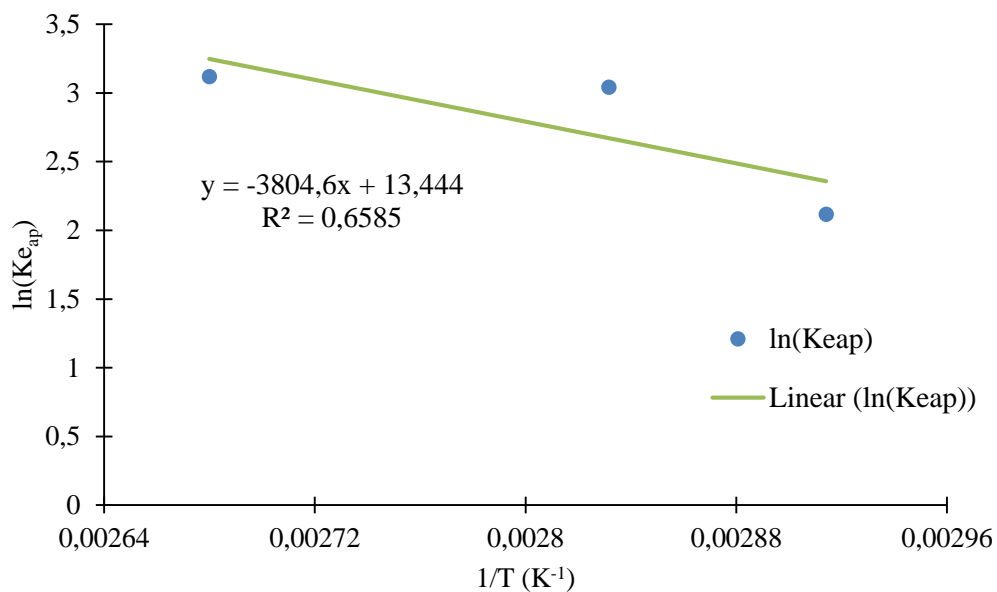


Figura 3.10 – Variação de $\ln(K_{eap})$ em função do inverso da temperatura.

A equação de van't Hoff permite ainda determinar as entalpias de adsorção de cada uma das espécies, pelo que de forma análoga ao descrito anteriormente, foram obtidos os valores apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Entalpias de adsorção para as espécies A, B, C e D.

$\Delta H^{\circ}_{ads_A}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H^{\circ}_{ads_B}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H^{\circ}_{ads_C}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H^{\circ}_{ads_D}$ (kJ.mol ⁻¹)
2,5882	72,5149	-4,1808	-1,8116

Os gráficos que representam $\ln(K_A)$, $\ln(K_B)$, $\ln(K_C)$ e $\ln(K_D)$ em função do inverso da temperatura são exibidos de seguida (Figura 3.11-3.14).

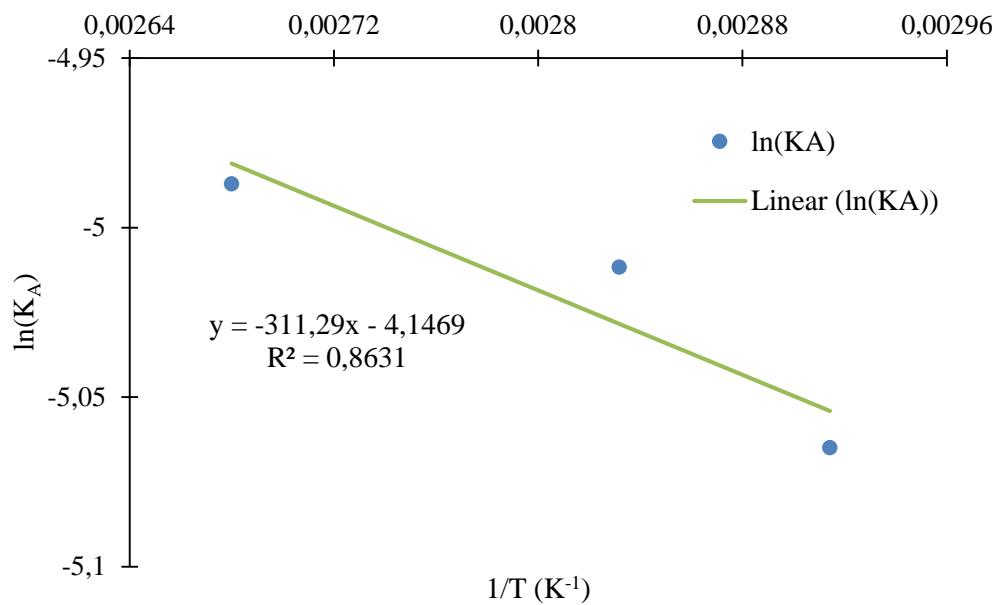


Figura 3.11 – Variação de $\ln(K_A)$ em função do inverso da temperatura.

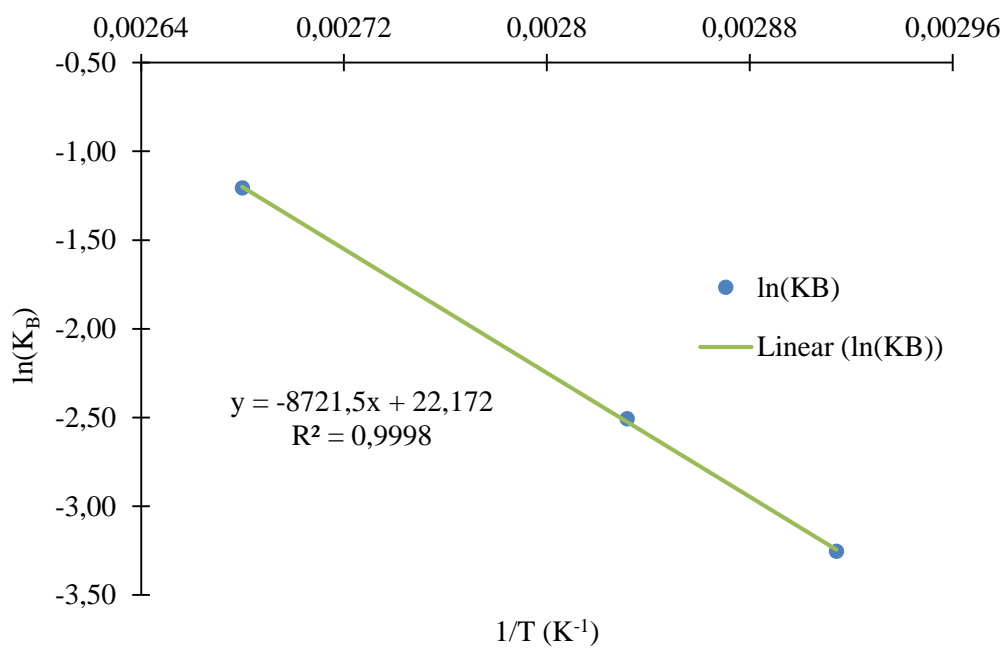


Figura 3.12 - Variação de $\ln(K_B)$ em função do inverso da temperatura.

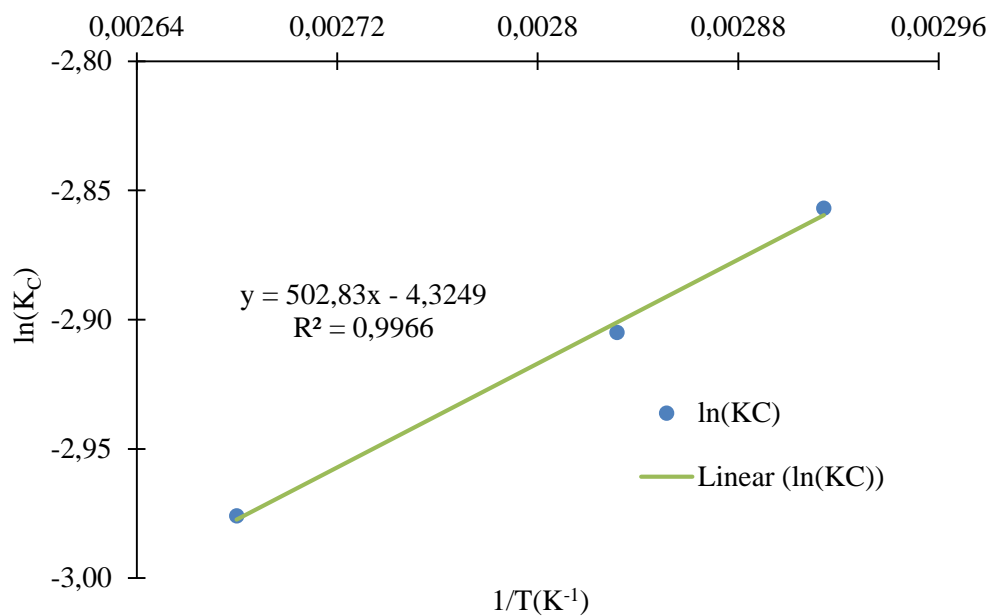


Figura 3.13 - Variação de $\ln(K_C)$ em função do inverso da temperatura.

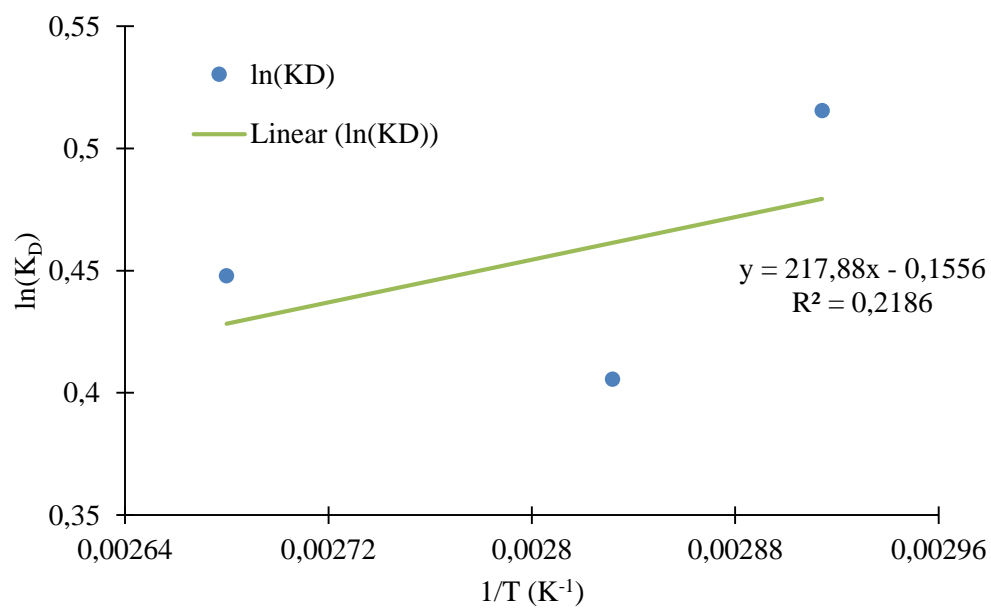


Figura 3.14 - Variação de $\ln(K_D)$ em função do inverso da temperatura.

3.2. Membranas poliméricas compósitas

Nesta secção são apresentados os resultados relativos à preparação das membranas catalíticas usadas nos testes catalíticos em reactor de membrana com pervaporação acoplada. São também expostos os resultados da caracterização de todas as membranas catalíticas preparadas.

3.2.1. Preparação das membranas poliméricas compósitas

Para este trabalho experimental foram, no total, preparadas 11 membranas catalíticas de acordo com a Tabela 2.7. Em termos morfológicos, todas as membranas referidas foram preparadas com sucesso, apresentando um aspecto semelhante entre elas.

Características das membranas catalíticas como a sua massa e a sua espessura são apresentadas de seguida na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Massas (g) e espessuras (mm) das membranas catalíticas usadas nos testes catalíticos em reactor de membrana com pervaporação acoplada.

Código	Massa (g)	Espessura da membrana (mm)	Espessura da camada catalítica (mm)	Espessura da camada selectiva (mm)	PVA/Cat.	Carga exacta de catalisador (%)
USY10GU2	1,062	0,164	-	-	-	9,997
USY20GU2	1,217	0,197	-	-	-	20,000
USY30GU2	1,344	0,177	-	-	-	29,993
USY40GU2	1,065	0,204	-	-	-	39,991
USY30PVA1GU2	0,908*	0,159	0,121	0,039	0,320	26,600
USY30PVA2GU2	1,663*	0,305	0,174	0,131	0,753	29,000
USY30PVA3GU2	1,437*	0,340	0,162	0,178	1,094	29,100
USY40PVA1GU2	0,841*	0,165	0,119	0,046	0,385	33,500
USY40PVA2GU2	1,369*	0,300	0,184	0,115	0,625	37,100
USY40PVA3GU2	1,544*	0,285	0,167	0,118	0,702	39,000
KS20GU2	1,076	0,203	-	-	-	18,100

*peso das membranas depois da camada adicional de PVA.

Na Figura 3.15 são apresentados alguns exemplares de membranas preparadas durante este trabalho laboratorial.

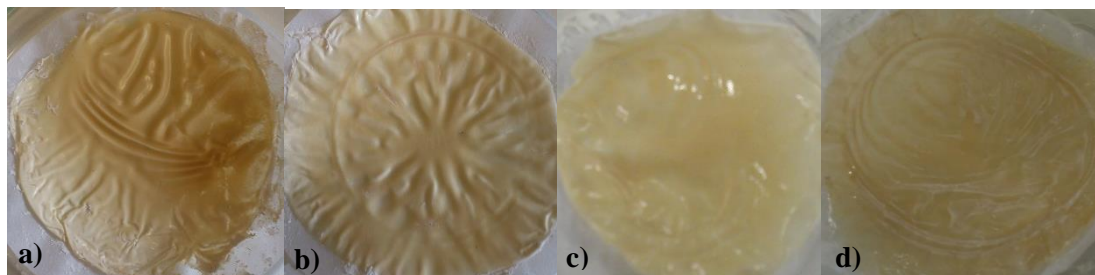


Figura 3.15 – Aspecto de algumas das membranas preparadas. a) USY10GU2, b) USY20GU2 c) USY40PVA2GU2 e c) USY30PVA2GU2.

É possível verificar, recorrendo à Figura 3.15, que as membranas possuem um aspecto semelhante, como anteriormente referido. O catalisador apresenta uma boa dispersão nas membranas e não se detectam bolhas de ar nas membranas, consequência do banho de ultrassons referido no procedimento.

3.2.2. Caracterização das membranas poliméricas compósitas

Neste subcapítulo serão apresentados todos os resultados relativos à caracterização das membranas catalíticas utilizadas em testes catalíticos em reactor de membrana com pervaporação acoplada.

3.2.2.1. Afinidade com solventes e hidrofilia

Estudo do efeito da carga de catalisador

Com o intuito de estudar o efeito da carga de catalisador na membrana, variou-se a quantidade de catalisador em 10, 20, 30 e 40% em massa, relativamente à massa de PVA (1 g) usada na preparação de cada membrana.

Os resultados relativos à percentagem de inchamento e aos ângulos de contacto para as membranas referidas, são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Percentagem de inchamento (%) e ângulos de contacto (°) para as membranas catalíticas preparadas para o estudo do efeito da carga de catalisador.

Código da Membrana	% Inchamento			Ângulo de Contacto (°)
	Água	Glicerol	Fenilacetaldéido	
USY10GU2	376,19	144,65	135,40	53,02
USY20GU2	196,15	127,71	77,22	66,29
USY30GU2	169,23	120,16	106,45	72,33
USY40GU2	112,41	93,67	52,86	78,35

Com o aumento da carga de zeólito H-USY presenciamos um aumento do ângulo de contacto das membranas, acompanhado por uma diminuição da percentagem de inchamento das membranas, nos vários solventes usados. As partículas de zeólito H-USY quando imobilizadas mantêm as cadeias poliméricas completamente afastadas umas das outras, devido à sua grande dimensão (5-7 μm [42]). Com o aumento da carga, mais partículas ficaram imobilizadas. Assim as cadeias ficam mais limitadas ao movimento, tornando a matriz mais rígida. Ao amentar a rigidez da membrana o acesso da água à matriz da membrana será mais limitado uma vez que há a diminuição de volumes livres na membrana, passíveis de serem ocupados pelas moléculas de água. Os ensaios de inchamento foram todos realizados durante 24 horas, o que no caso das membranas preparadas com zeólito H-USY, devido à sua rigidez, pode não ter sido tempo suficiente para que se atingisse o equilíbrio de concentrações dentro e fora da membrana. Os dados apresentados para os ângulos de contacto das membranas catalíticas estão coerentes com os dados relativos à percentagem de inchamento em água, indicando que há uma diminuição da hidrofília da membrana com o aumento da carga de zeólito H-USY.

Relativamente aos ensaios de inchamento realizados em glicerol e fenilacetaldéido, como seria expectável, a percentagem de inchamento das membranas em glicerol é superior à registada nas membranas cujo ensaio foi feito em fenilacetaldéido. O glicerol possui três grupos OH, o que lhe concede alguma hidrofília relativamente ao fenilacetaldéido. No entanto comparando os resultados obtidos com estes dois solventes e os resultados obtidos com a água, verifica-se que os resultados obtidos para a água são muito superiores, provavelmente devido ao tamanho das moléculas de glicerol e fenilacetaldéido que podem limitar a sua difusão dentro da matriz de PVA.

Estudo do efeito da espessura da camada de selectiva

Com o objectivo de se estudar o efeito da espessura da camada selectiva na percentagem de inchamento, foram realizados dois ensaios com membranas com uma camada adicional de PVA. As membranas testadas foram as membranas **USY30PVA1GU2** e **USY40PVA1GU2** e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Percentagem de inchamento (%) para as membranas preparadas para o estudo do efeito da espessura da camada selectiva.

Código da Membrana	% Inchamento			$PVA/Cat.$
	Água	Glicerol	Fenilacetaldéido	
USY30GU2	169,23	120,16	106,45	-
USY30PVA1GU2	284,00	154,69	117,87	0,320
USY40GU2	112,41	93,67	52,86	-
USY40PVA1GU2	271,43	229,03	146,15	0,385

Por comparação dos resultados obtidos nos ensaios referidos anteriormente com os resultados obtidos para as membranas de 30 e 40% de carga de zeólito sem qualquer camada adicional de PVA verificarmos, como seria expectável, que a percentagem de inchamento aumenta consideravelmente da membrana **USY30GU2** para a membrana **USY30PVA1GU2**, o mesmo acontece com as membranas **USY40GU2** e **USY40PVA1GU2**. Este aumento está relacionado com a adição de uma camada de PVA às membranas **USY30PVA1GU2** e **USY40PVA1GU**, uma vez que esta camada adicional irá conferir alguma hidrofília extra a estas membranas. Também aqui se verifica que as percentagens de inchamento para o glicerol e para o fenilacetaldéido são nitidamente mais baixas, como era expectável.

Estudo do efeito do tipo de catalisador

Para o estudo do efeito da utilização de catalisadores diferentes nas membranas catalíticas, foi realizado um ensaio de inchamento com a membrana de 20% de carga de KIT-6 sulfonado (**KS20GU2**). Os resultados obtidos para este ensaio estão expostos na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Percentagem de inchamento (%) e ângulos de contacto (°) para as membranas catalíticas preparadas para o estudo do efeito do tipo de catalisador.

Código da Membrana	% Inchamento			Ângulo de Contacto (°)
	Água	Glicerol	Fenilacetaldéido	
PVA	-	-	-	46,01
KS20GU2	225,90	105,42	72,98	42,83
USY20GU2	196,15	127,71	77,22	66,29

Com o intuito de se perceber quais as alterações sofridas na membrana dependendo do catalisador que é utilizado, foram comparados os testes de inchamento e os ângulos de contacto das membranas **KS20GU2** e **USY20GU2**. É ainda possível comparar os ângulos de contacto destas membranas com o ângulo de contacto obtido para o PVA.

Através da Tabela 3.9 verifica-se que a membrana **KS20GU2** apresenta uma percentagem de inchamento em água mais elevada do que a membrana **USY20GU**. Esta percentagem de inchamento mais elevada por parte da membrana **KS20GU2** é acompanhada por uma diminuição do ângulo de contacto face à membrana **USY20GU2**. Tendo a membrana **USY20GU2** um aspecto mais rígido comparativamente à membrana **KS20GU2**, é possível justificar essa diferença entre as percentagens de inchamento com o facto de o zeólito, devido às suas partículas de maiores dimensões (5-7 μm [42] face a $\sim 0,1 \mu\text{m}$ das de KIT-6 [43]), conferir um aumento da rigidez da membrana. As partículas de zeólito quando imobilizadas irão afastar as cadeias poliméricas limitando o movimento das mesmas e tornando a matriz mais rígida. Como foi referido anteriormente, ao aumentar a rigidez da membrana, diminuem os volumes livres na membrana que poderiam ser ocupados por moléculas de água. Mais uma vez, é de referir que os ensaios de inchamento foram todos realizados durante 24 horas, o que no caso das membranas preparadas com zeólito H-USY, devido à sua rigidez, pode não ter sido tempo suficiente para que se atingisse o equilíbrio de concentrações dentro e fora da membrana.

Os ensaios de inchamento efectuados em glicerol apresentam valores consideravelmente mais elevados do que os ensaios efectuados em fenilacetaldéido, o que se justifica pela diferença entre as duas moléculas. O glicerol possui três grupos OH o que lhe confere uma hidrofília superior à registada para o fenilacetaldéido que apenas possui um grupo carbonilo e um grupo benzénico.

Os valores dos ângulos de contacto apresentados para a membrana **KS20GU2** revelam que esta é uma membrana bastante mais hidrofílica que a membrana **USY20GU2**.

3.2.2.2. Análise das membranas por FTIR

Análise da reticulação das membranas

A título de exemplo, apresentam-se os espectros de infravermelho obtidos para as membranas **USY10GU2** e **KS20GU2** apresentados nas Figuras 3.18 e 3.20, respectivamente. É possível verificar os espectros das restantes membranas no Anexo E.

Esta análise é feita com o intuito de se perceber se a reticulação das membranas catalíticas compósitas foi bem sucedida. O mecanismo da reacção de acetalização do PVA com o glutaraldeído, responsável pela reticulação da membrana, é apresentado na Figura 3.16.

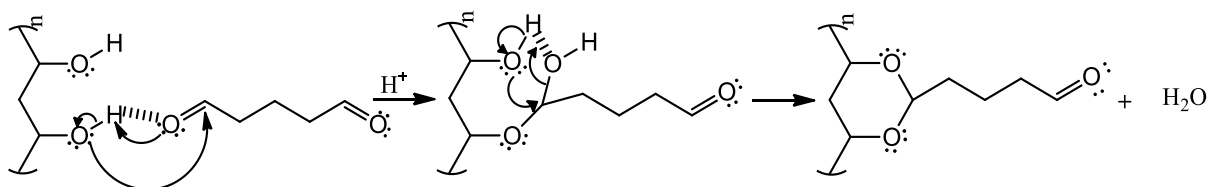


Figura 3.16 – Mecanismo da reacção de acetalização do PVA com glutaraldeído. Adaptado de [5].

A Figura 3.17 apresenta a representação esquemática da reticulação das membranas de PVA com glutaraldeído. É possível perceber o papel do glutaraldeído como espaçador entre as cadeias poliméricas, evitando que estas se aproximem devido às fortes interacções dos grupos OH.

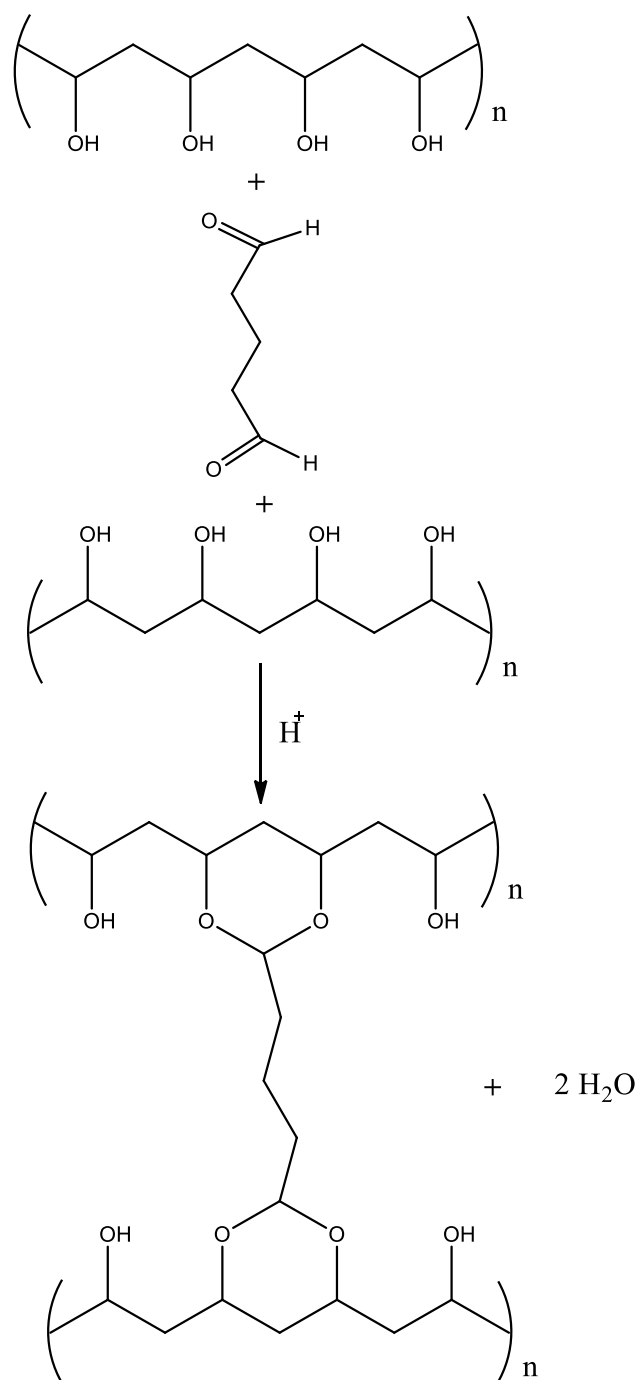


Figura 3.17 – Representação esquemática da reticulação das membranas de PVA com glutaraldeído. Adaptado de [5].

No espectro apresentado na Figura 3.18 é possível identificar os picos característicos das ligações presentes nas membranas reticuladas com glutaraldeído, as ligações O-H situadas a $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (região **I**) referentes às ligações intramoleculares e intermoleculares (pontes de hidrogénio), as ligações C-H e grupos CH_2 (região **II**) provenientes dos grupos alquila a $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$, a ligação C=O (carbonilo, região **III**) proveniente da hidrólise incompleta do PVA ou de uma reticulação parcial a

1750-1735 cm^{-1} , e por fim a vibração do grupo C-O-C (região IV) presente nas pontes de acetal a 1150-1085 cm^{-1} [44].

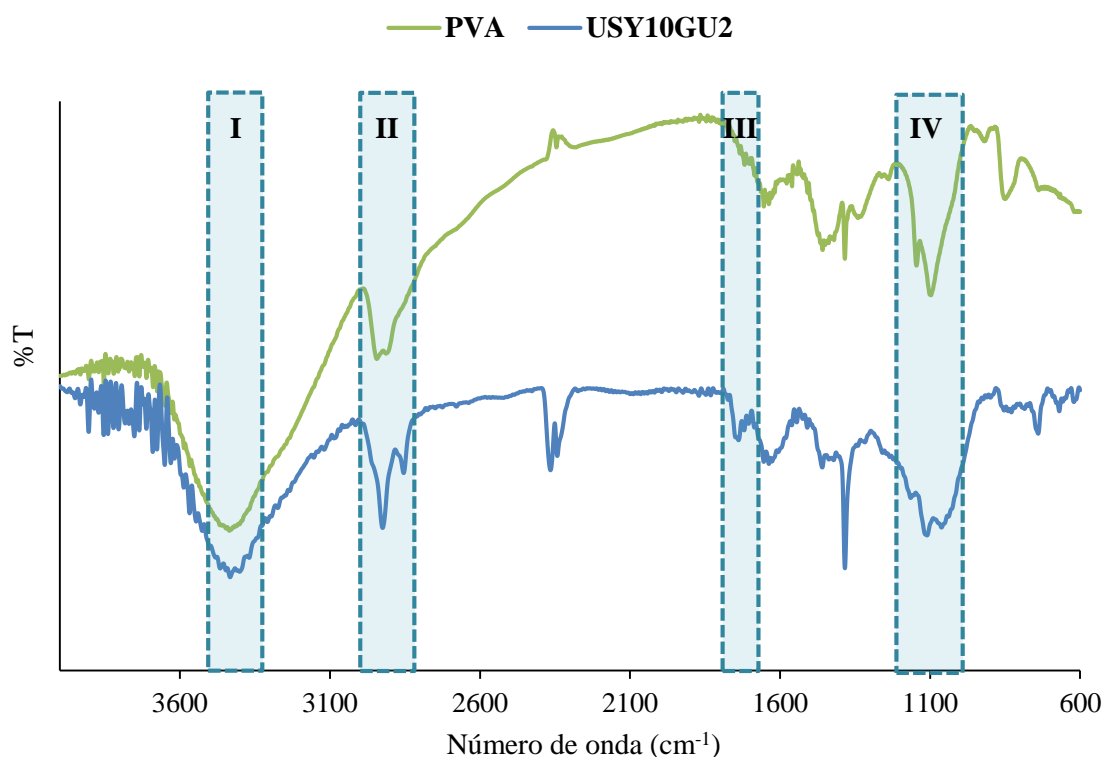


Figura 3.18 – Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY10GU2 com o espectro do PVA.

Como referido, todas as membranas apresentam um grau de reticulação de 2%, pelo que é espectável uma diferença significativa entre o espectro do PVA e os espectros das membranas de PVA reticuladas com glutaraldeído.

À primeira vista, no espectro da membrana **USY10GU2** é possível verificar uma ligeira diminuição da intensidade da banda O-H (região I) face ao espectro do PVA, o que pode ser relacionado com a reticulação da membrana uma vez que os grupos hidroxilo do PVA estão a ser consumidos na reacção de acetalização com o glutaraldeído. Por outro lado, ao analisar a banda referente à ligação C-O-C (região IV) verifica-se uma deformação da banda no espectro da membrana **USY10GU2** face ao espectro do PVA. Esta deformação pode indicar a introdução de uma nova banda C-O-C na zona dos 1150-1085 cm^{-1} , mais concretamente a 1114 cm^{-1} , relativa à existência da reticulação do PVA pelo glutaraldeído. No entanto, o aumento da intensidade da banda referente ao grupo carbonilo C=O (região III) poderá indicar que a reacção de reticulação não foi completa, isto é, a ancoragem do glutaraldeído deu-se apenas numa das cadeias de PVA, ficando este ramificado com um grupo carbonilo, com é

possível verificar na Figura 3.19. Seria também espectável um aumento da banda referente à ligação C-H e grupo CH₂ (região **II**) uma vez que o próprio agente reticulante contém estas ligações.

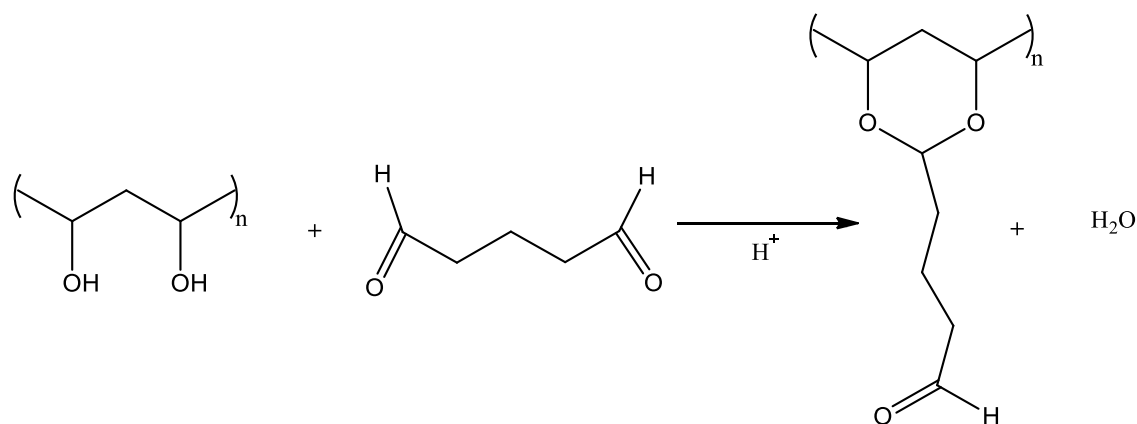


Figura 3.19 – Formação da ramificação do PVA, resultante de uma reacção de reticulação incompleta. Adaptado de [44].

A imagem apresentada de seguida compara os espectros de PVA e da membrana **USY20GU2** com o espectro da membrana **KS20GU2**. Mais uma vez é possível identificar as bandas características das ligações existentes nas membranas reticuladas com glutaraldeído, referidas anteriormente. As ligações O-H situadas a 3550-3200 cm⁻¹ (região **I**), as ligações C-H e grupos CH₂ (região **II**) a 3000-2840 cm⁻¹, a ligação C=O (carbonilo, região **III**) a 1750-1735 cm⁻¹, e por fim a vibração do grupo C-O-C (região **V**) presente nas pontes de acetal a 1150-1085 cm⁻¹ [44]. No entanto, sendo esta uma membrana preparada com a sílica mesoporosa KIT-6 funcionalizada com grupos sulfónicos, é ainda possível identificar a banda referente ao grupo O=S=O (região **IV**) localizada a 1280-1080 cm⁻¹ [45].

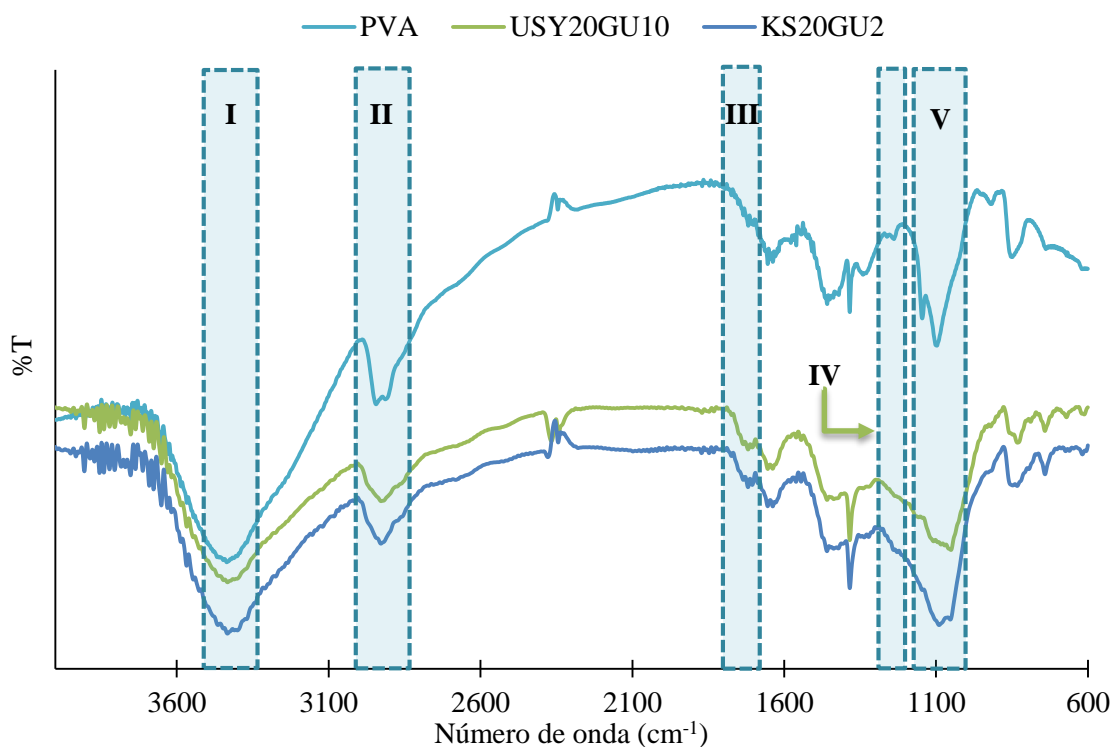


Figura 3.20 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana KS20GU2 com o espectro do PVA e da membrana USY20GU2.

De forma semelhante ao que acontece na Figura 3.18, é possível observar uma ligeira diminuição da intensidade da banda O-H (região **I**) nos espectros das membranas **KS20GU2** e **USY20GU2** face ao espectro do PVA, o que se deve provavelmente à reticulação das membranas. Por outro lado, ao analisar a banda referente à ligação C-O-C (região **V**) verificam-se deformações da banda nos espectros das membranas face ao espectro do PVA. Mais uma vez, esta deformação pode estar relacionada com a reticulação do PVA pelo glutaraldeído, como foi referido anteriormente. O aumento da intensidade da banda referente ao grupo carbonilo C=O (região **III**) poderá indicar que a reticulação não foi completa como se mostra na Figura 3.19. Na região **II** temos a banda referente à ligação C-H e ao grupo CH₂, sendo espectável o aumento da intensidade face ao espectro do PVA, pois o próprio reticulante possui estas ligações. Por fim, na região **IV**, referente a existência de grupos O=S=O é possível verificar a existência de um pequeno ombro, situado a 1238 cm⁻¹, no espectro da membrana **KS20GU2** que não é possível detectar na membrana **USY20GU2**, o que pode ser justificado pela existência de grupos sulfónicos na membrana **KS20GU2**.

3.2.3. Testes de actividade catalítica em reactor de membrana

Nesta secção serão apresentados todos os resultados obtidos nos testes de actividade catalítica de todas as membranas preparadas em reactor de membrana catalítica. O mecanismo da reacção de acetalização do glicerol com o fenilacetaldeído catalisada pelo catalisador KIT-6 sulfonado foi descrito anteriormente (Figuras 3.3-3.6). Esta reacção catalisada pelo zeólito H-USY apresenta um mecanismo bastante semelhante ao descrito anteriormente para o catalisador KIT-6.

3.2.3.1. Estudo do efeito da carga de catalisador

Como referido, para o estudo do efeito da carga de catalisador foram efectuados ensaios catalíticos com membranas com diferentes cargas de catalisador. Os resultados de conversão da reacção de acetalização obtidos nesses testes são apresentados na Figura 3.21.

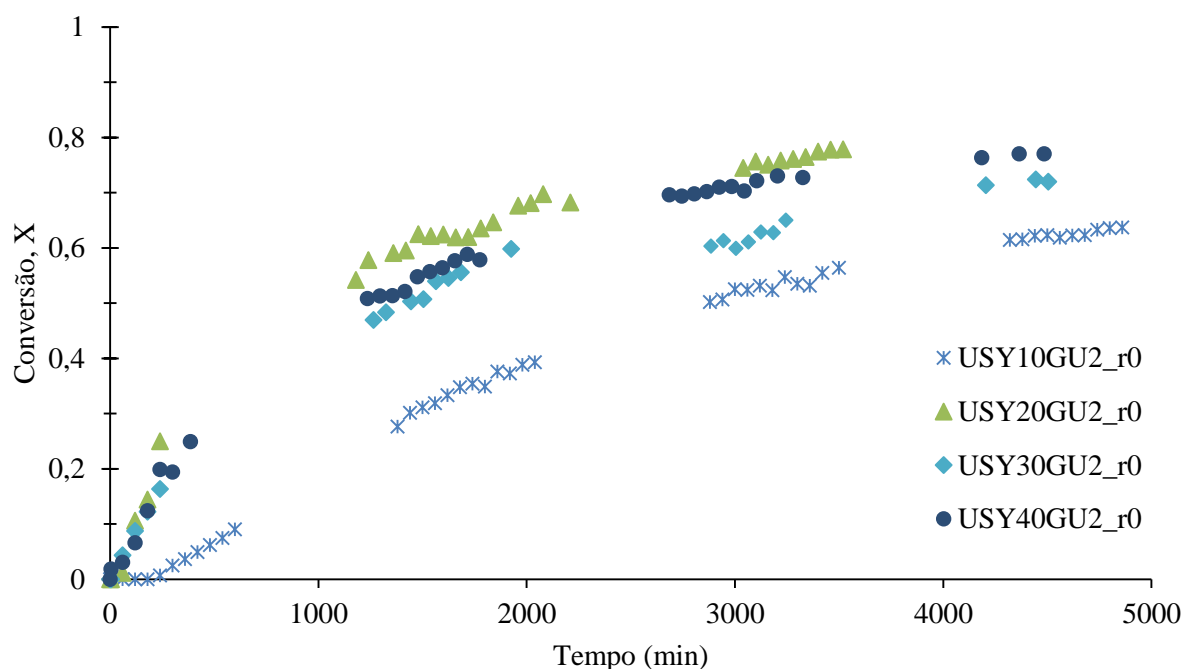


Figura 3.21 – Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo para as membranas USY10GU2, USY20GU2, USY30GU2, USY40GU2.

Numa primeira análise ao gráfico da Figura 3.21, verifica-se o aumento da velocidade inicial das membranas com cargas superiores de zeólito H-USY (20, 30 e 40%) relativamente à membrana com 10% de carga de catalisador. É ainda possível verificar que a membrana com 10% de carga de catalisador

(**USY10GU2_r0**) regista um período de indução muito superior a qualquer uma das outras membranas. Este período de indução pode ser justificado pela diminuição da capacidade de espaçamento das cadeias poliméricas por parte do catalisador. Esta situação deve-se à baixa carga de catalisador existente na membrana, dando hipótese às moléculas de produto de exercerem a sua função como espaçadoras das cadeias de polímero. Por outro lado, comparando entre si as membranas com 20, 30 e 40% de carga de zeólito H-USY não é possível verificar qualquer tipo de aumento da velocidade inicial, uma vez que a tangente às curvas de conversão destas membranas é bastante semelhante. Aparentemente, o mesmo se passará em relação às conversões de equilíbrio das reacções efectuadas com estas três membranas com cargas de zeólito H-USY superiores pois, as curvas apresentam uma evolução muito semelhante entre elas. Com o aumento da carga de catalisador seria expectável um aumento da velocidade de consumo do reagente (ou velocidade de formação de produto), no entanto esse aumento da carga parece passível de ser compensado pelo aumento das limitações difusionais provenientes do aumento da carga de catalisador, provavelmente devido ao efeito barreira do zeólito H-USY.

Os dados relativos à conversão da reacção ao longo do tempo são corroborados pelo gráfico apresentado na Figura 3.22, que representa o número de moles de água permeada no decorrer da reacção de acetalização em reactor de membrana com pervaporação acoplada. Este gráfico demonstra que há um aumento da permeação da membrana de 10% de carga para as membranas de 20 e 30% de carga, sendo a membrana **USY20GU2_r0** a que apresenta maior número de moles de água permeadas. Ao remover o subproduto da reacção de acetalização, a água, o equilíbrio é deslocado no sentido directo, aumentando desta forma a conversão de equilíbrio da reacção. Por outro lado, contrariamente ao que seria esperado após a análise da Figura 3.21, a membrana **USY40GU2_r0** é a que apresenta a menor quantidade de água permeada, provavelmente relacionada com o aumento das limitações difusionais proporcionadas pelo aumento da carga de zeólito H-USY. O aumento da carga de zeólito H-USY aumenta também o efeito barreira proporcionado pelo zeólito na membrana e pode conferir um aumento da rigidez da membrana pois, as partículas de zeólito quando imobilizadas irão afastar as cadeias poliméricas limitando o movimento das mesmas e tornando a matriz mais rígida.

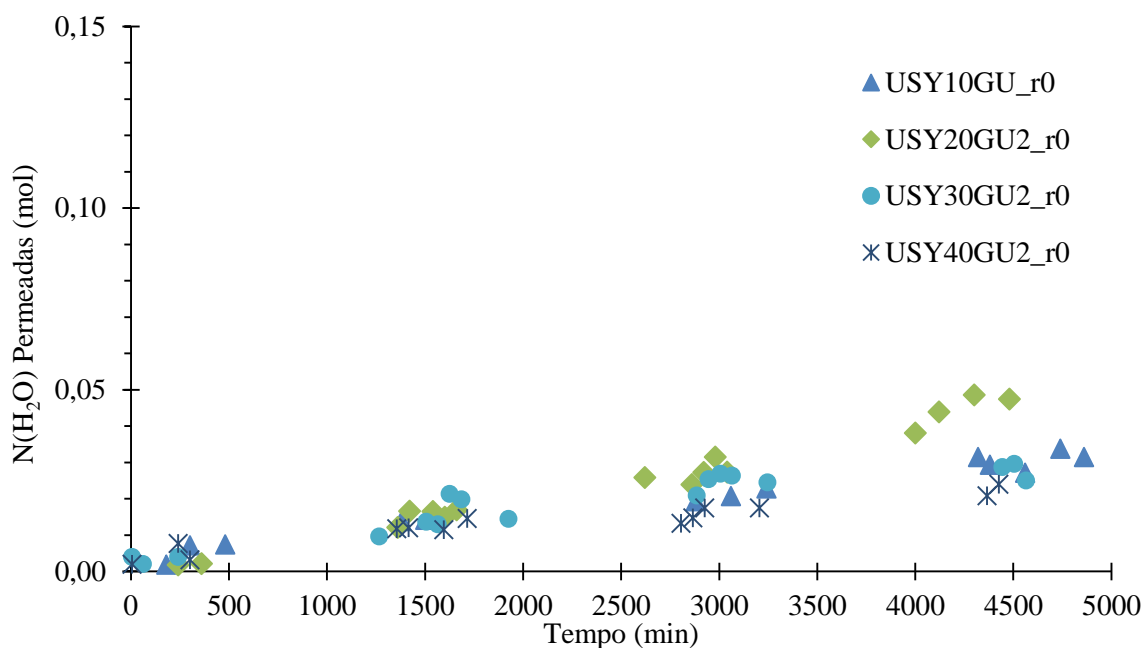


Figura 3.22 – Número de moles de água permeadas ao longo do tempo para as membranas USY10GU2, USY20GU2, USY30GU2, USY40GU2.

3.2.3.2. Estudo do efeito da reutilização das membranas

Com o intuito de se estudar o efeito da reutilização das membranas, foram efectuados diferentes ensaios catalíticos com as membranas **USY10GU2** e **USY20GU2**. A membrana de 10% de carga de zeólito H-USY (**USY10GU2**) foi reutilizada apenas uma vez sendo que a membrana de 20% de carga de zeólito H-USY (**USY20GU2**) foi reutilizada duas vezes. As Figuras 3.23 e 3.25 representam a conversão ao longo do tempo das reutilizações das membranas **USY10GU2** e **USY20GU2**, respectivamente.

USY10GU2_r0 e **USY20GU2_r0** representam as primeiras utilizações das membranas, **USY10GU2_r1** e **USY20GU2_r1** representam a primeira reutilização e por fim, **USY20GU2_r2** representa a segunda reutilização da membrana de 20% de carga de zeólito H-USY.

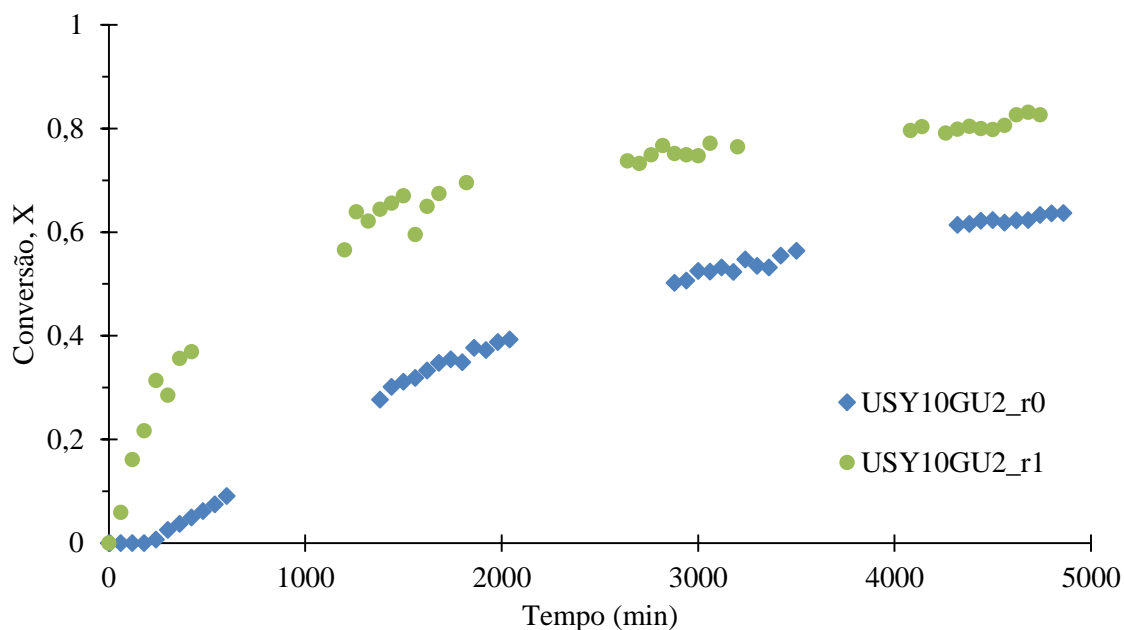


Figura 3.23 – Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo na reutilização da membrana USY10GU2.

Através da análise do gráfico de conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo para as várias utilizações da membrana **USY10GU** verifica-se que o período de indução diminui consideravelmente da primeira utilização (**USY10GU2_r0**) para a segunda utilização (**USY10GU2_r1**) da membrana com 10% de carga de zeólito H-USY. Esta situação verifica-se pois a difusividade do reagente aumenta devido às interacções do produto com a cadeia polimérica do PVA, ou seja, o produto tem oportunidade de exercer o efeito de espaçamento na cadeia de polímero. Assim observa-se uma velocidade inicial da reacção muito superior na segunda utilização da membrana face à primeira utilização.

A Figura 3.24 representa o gráfico da quantidade de água permeada ao longo da reacção em ambas as utilizações da membrana **USY10GU2**. Pela observação do gráfico é fácil perceber que a quantidade de água permeada pela membrana **USY10GU2** aumenta, da primeira para a segunda utilização. Comparando ambos os gráficos, conversão e permeação ao longo do tempo (Figura 3.23 e 3.24, respectivamente) conclui-se que estão em concordância um com o outro sendo que, um aumento da quantidade de água permeada resulta no aumento da conversão de equilíbrio da reacção de acetalização.

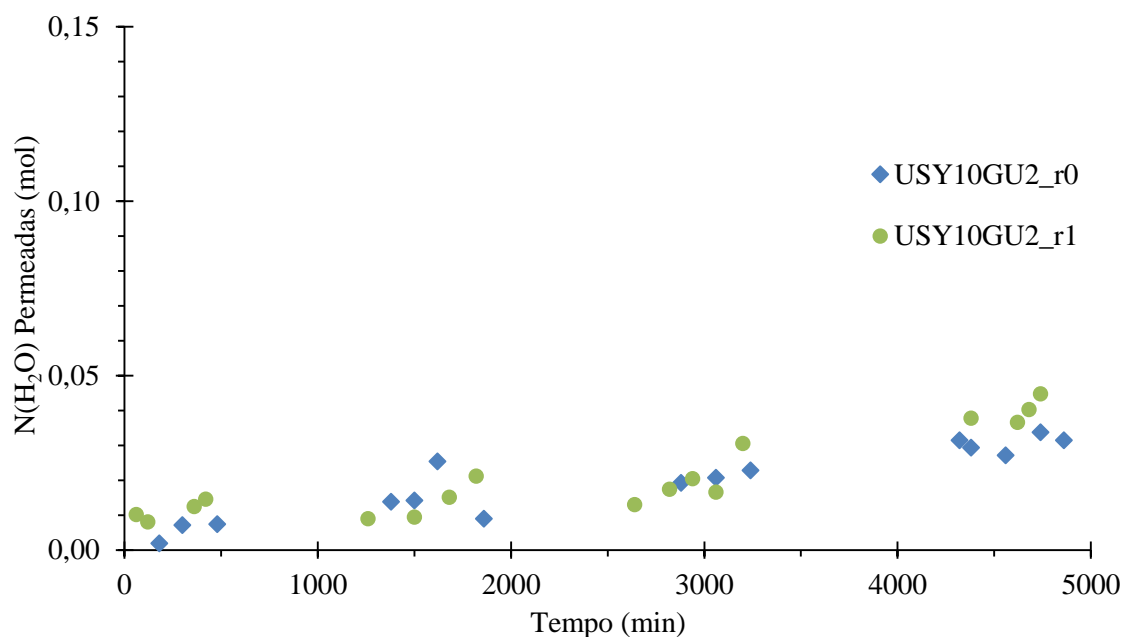


Figura 3.24 - Número de moles de água permeadas ao longo do tempo na reutilização da membrana USY10GU2.

Como referido anteriormente, com o objectivo estudar o efeito da reutilização das membranas também foram realizadas várias utilizações da membrana **USY20GU2**, os resultados de conversão da reacção e quantidade de água permeada ao longo do tempo são apresentados nos gráficos das Figuras 3.25 e 3.26, respectivamente.

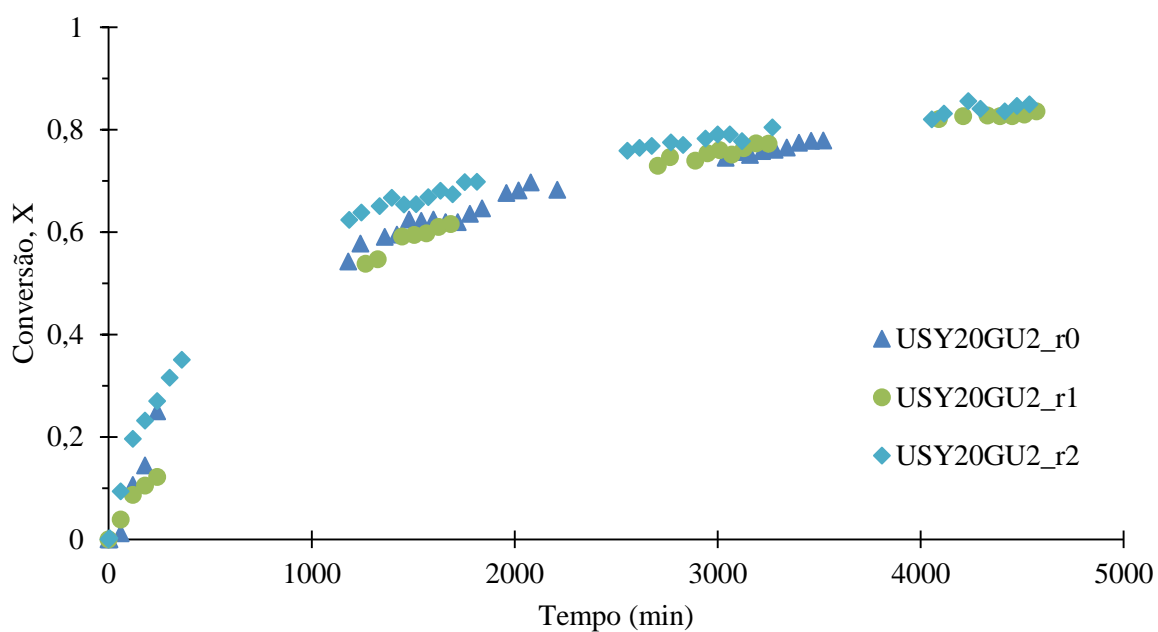


Figura 3.25 - Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo na reutilização da membrana USY20GU2.

Contrariamente ao que é registado na reutilização da membrana de 10 % de carga de catalisador, não é visível um aumento tão acentuado da velocidade inicial da reacção, ao longo das várias utilizações da membrana **USY20GU2**, de facto as velocidades iniciais são bastante semelhantes nas várias utilizações da membrana. Embora a primeira utilização da membrana de 20% de carga de zeólito H-USY apresente um pequeno período de indução, conclui-se que com o aumento da carga de catalisador o efeito das interacções do produto com a cadeia polimérica de PVA não será tão notório como na membrana **USY10GU2**.

Como seria expectável, o gráfico apresentado na Figura 3.26 que representa a quantidade de água permeada ao longo da reacção para todas a utilizações da membrana **USY20GU2**, corrobora a análise feita ao gráfico da conversão da reacção de acetalização para as várias utilizações da membrana de 20% de carga de catalisador (Figura 3.25). Não se verifica um aumento da quantidade de água muito evidente à semelhança do que se passa com as curvas de conversão registadas no gráfico da Figura 3.25.

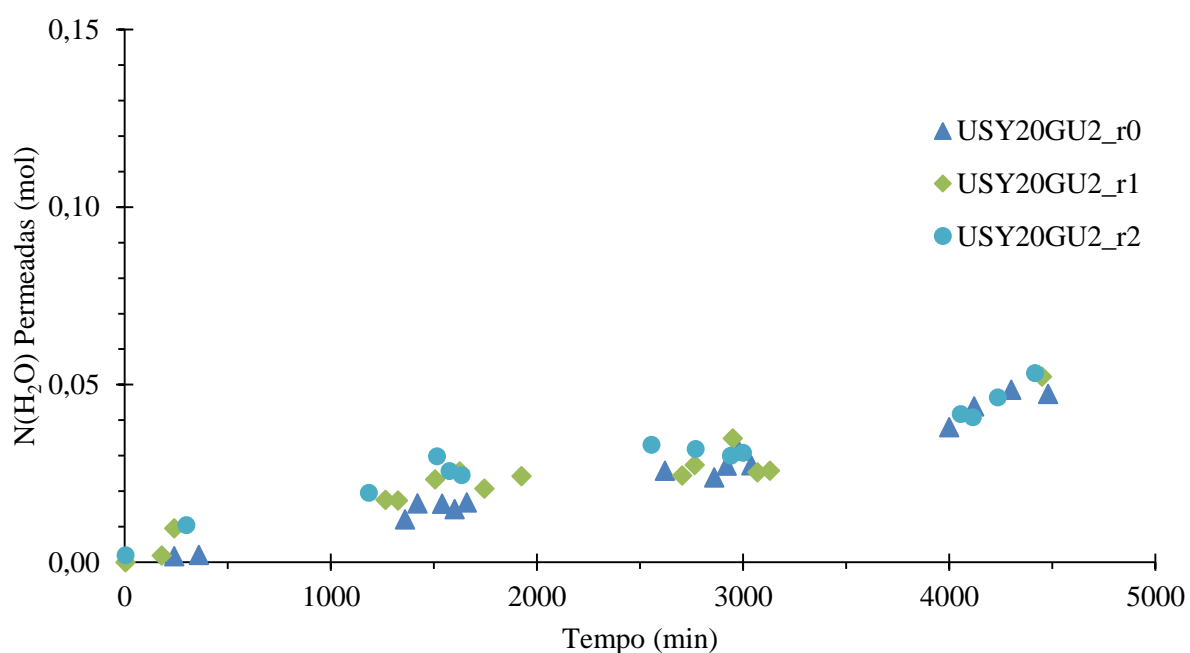


Figura 3.26 - Número de moles de água permeadas ao longo do tempo na reutilização da membrana USY20GU2.

3.2.3.3. Estudo do efeito da espessura da camada selectiva

Para o estudo do efeito da espessura da camada selectiva foram realizados ensaios de actividade catalítica para as membranas **USY30PVA1GU2**, **USY30PVA2GU2**, **USY30PVA2GU2**, **USY40PVA1GU2**, **USY40PVA2GU2**, **USY40PVA3GU2**.

O gráfico de conversão da reacção de acetalização realizada em reactor de membrana e o gráfico da quantidade de água permeada ao longo do tempo relativos às membranas **USY30PVA1GU2**, **USY30PVA2GU2** e **USY30PVA2GU2** são apresentados nas Figuras 3.27 e 3.28, respectivamente.

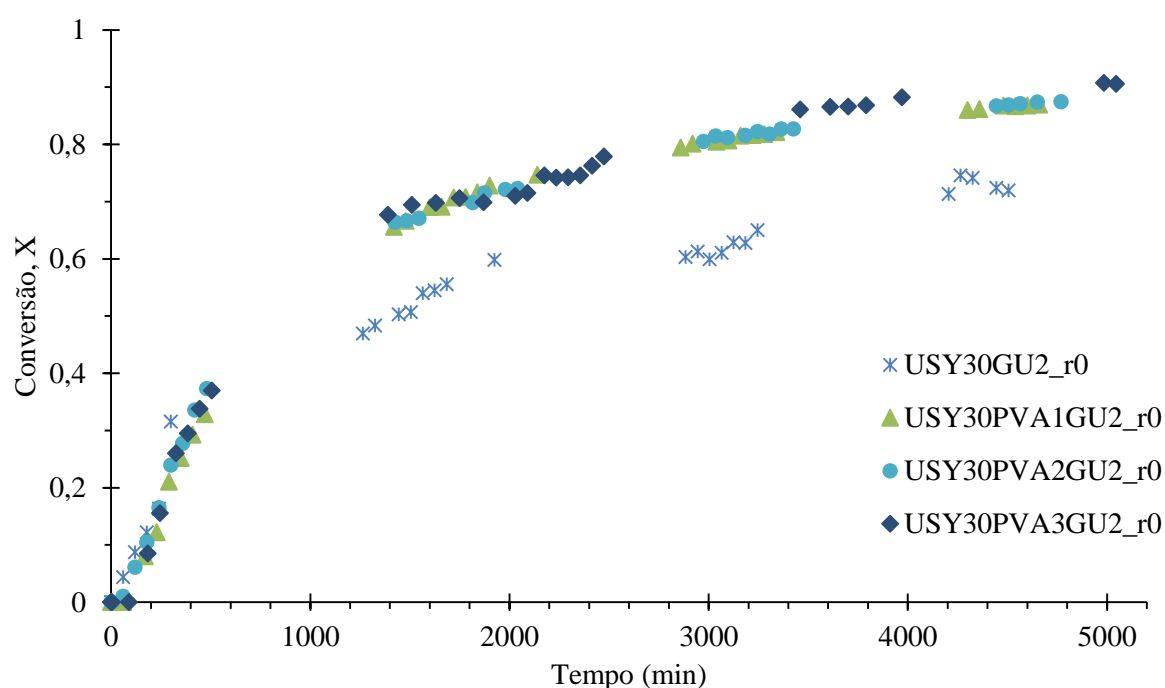


Figura 3.27 - Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo para as membranas USY30GU2, USY30PVA1GU2, USY30PVA2GU2, USY30PVA3GU2.

O gráfico exibido na Figura 3.27 demonstra as membranas que possuem uma camada adicional de PVA apresentam valores de conversão de equilíbrio superiores face à membrana **USY30GU2** que não possui qualquer camada adicional de PVA, como era expectável. Contudo, comparando as velocidades iniciais de reacção de todas as membranas verifica-se que são bastante semelhantes não se verificando também a existência de um período de indução prolongado pois, com o aumento da carga de zeólito esse efeito deixa de ser notório uma vez que as cadeias de polímero estarão completamente afastadas devido ao efeito espaçador do zeólito H-USY.

O gráfico da Figura 3.28 mostra que a quantidade de água permeada pelas membranas é aproximadamente a mesma entre as membranas com a camada adicional e a membrana sem essa mesma

camada. Os dados para a membrana **USY30PVA1GU2** não são apresentados por falta de coerência, provavelmente devido a um erro experimental. Desta forma, conclui-se que adição de uma camada de PVA irá adicionar alguma hidrofília à camada selectiva da membrana o que poderá aumentar a quantidade de água permeada pela membrana, no entanto essa camada poderá deter uma espessura suficientemente elevada de forma a reter grande parte da água formada na reacção.

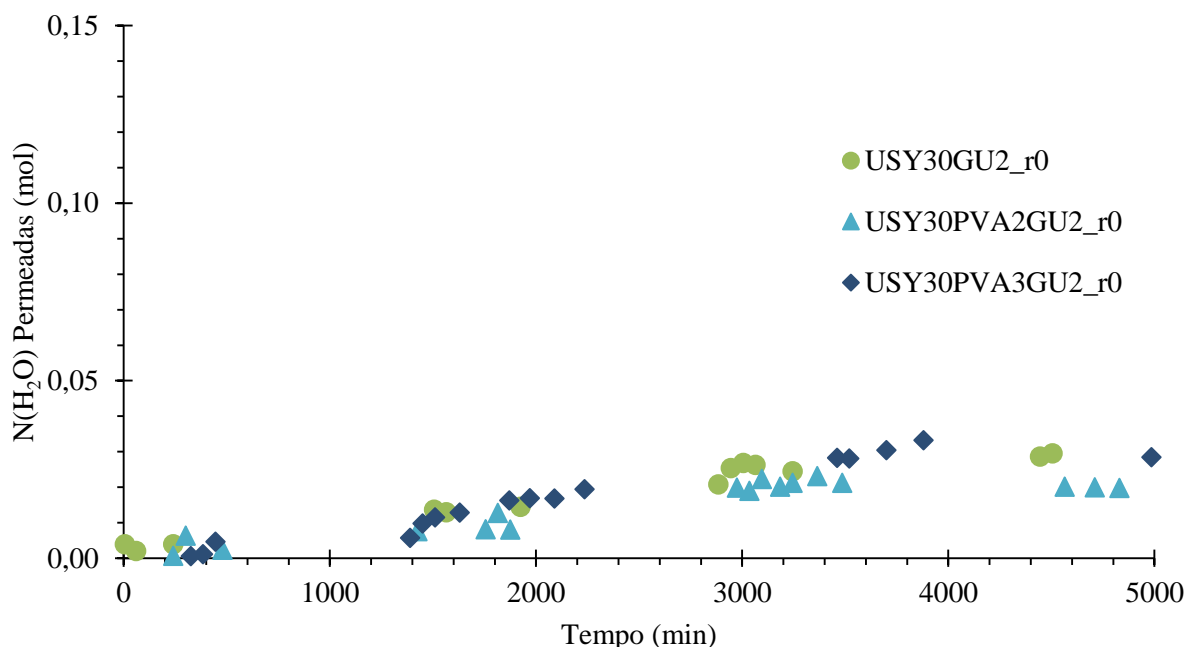


Figura 3.28 – Número de moles de água permeadas ao longo do tempo para as membranas USY30GU2, USY30PVA1GU2, USY30PVA2GU2, USY30PVA3GU2.

O gráfico de conversão da reacção de acetalização realizada em reactor de membrana e o gráfico referente à quantidade de água permeada ao longo do tempo relativos às membranas **USY40PVA1GU2**, **USY40PVA2GU2** e **USY40PVA2GU2** são apresentados nas Figuras 3.29 e 3.30, respectivamente.

No gráfico representado na Figura 3.29 é mais uma vez possível concluir que as membranas que possuem uma camada adicional de PVA demonstram atingir conversões de equilíbrio superiores face à membrana **USY40GU2** que não possui qualquer camada adicional de PVA.

Avaliando as velocidades iniciais para as várias membranas, verifica-se que a membrana **USY40PVA1GU2** é aquela que atinge a velocidade inicial mais elevada, pois a tangente à curva de conversão para esta membrana aparenta ser a que apresenta a maior inclinação. Esta membrana exhibe uma espessura de camada catalítica inferior às outras duas membranas (**USY40PVA2GU2_r0** e **USY40PVA2GU2_r0**) o que provavelmente diminui as limitações difusionais nesta membrana face às outras.

Nada se pode afirmar acerca da conversão de equilíbrio da membrana **USY40PVA1GU2** pois, esta rompeu durante a realização da reacção de acetalização em reactor de membrana com pervaporação acoplada. Por outro lado, avaliando as restantes curvas de conversão, será expectável que conversão de equilíbrio para as membranas **USY40GU2**, **USY40PVA2GU2** e **USY40PVA3GU2** exiba valores muito próximos.

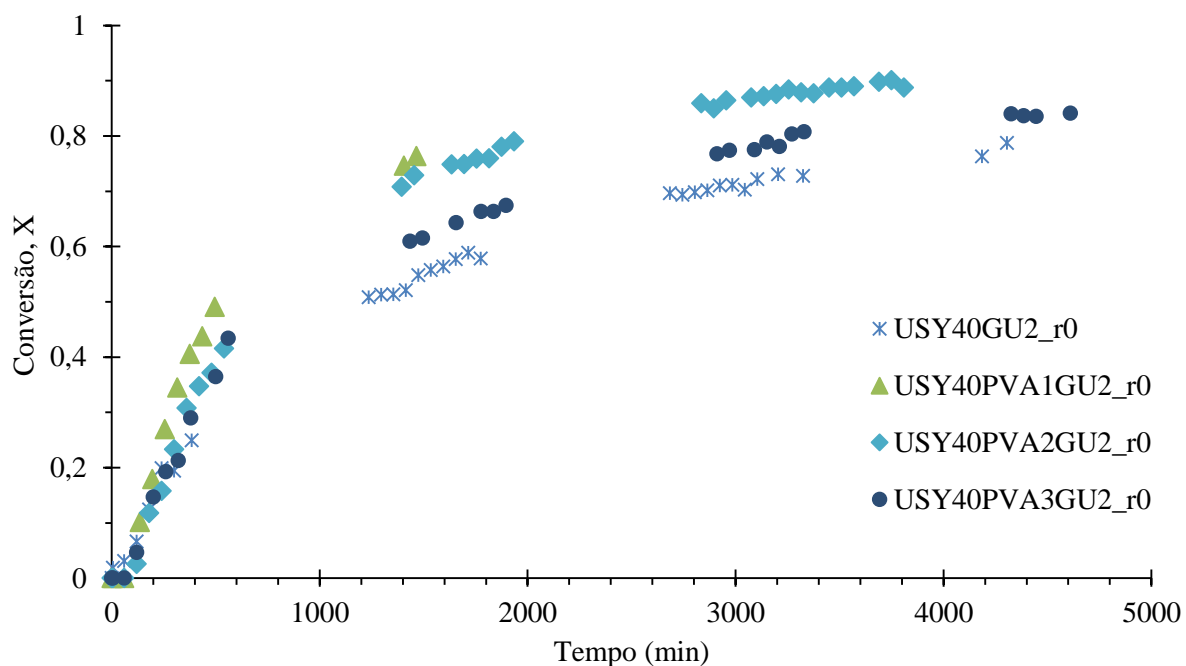


Figura 3.29 - Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo para as membranas USY40GU2, USY40PVA1GU2, USY40PVA2GU2, USY40PVA3GU2.

De seguida é apresentado o gráfico que representa a quantidade de água permeada ao longo do tempo nas reacções de acetalização em reactor de membrana, para as membranas **USY40GU2**, **USY40PVA1GU2**, **USY40PVA2GU2** e **USY40PVA3GU2** (Figura 3.30). Mais uma vez, os dados apresentados em ambos os gráficos (Figuras 3.29 e 3.30) aparentam estar em concordância, uma vez que a membrana que apresenta a quantidade de água permeada mais elevada é também a membrana que aparenta apresentar a conversão de equilíbrio da reacção de acetalização mais elevada (membrana **USY40PVA2GU2**). No entanto, a diferença entre a quantidade de água permeada pelas membranas não é muito notória.

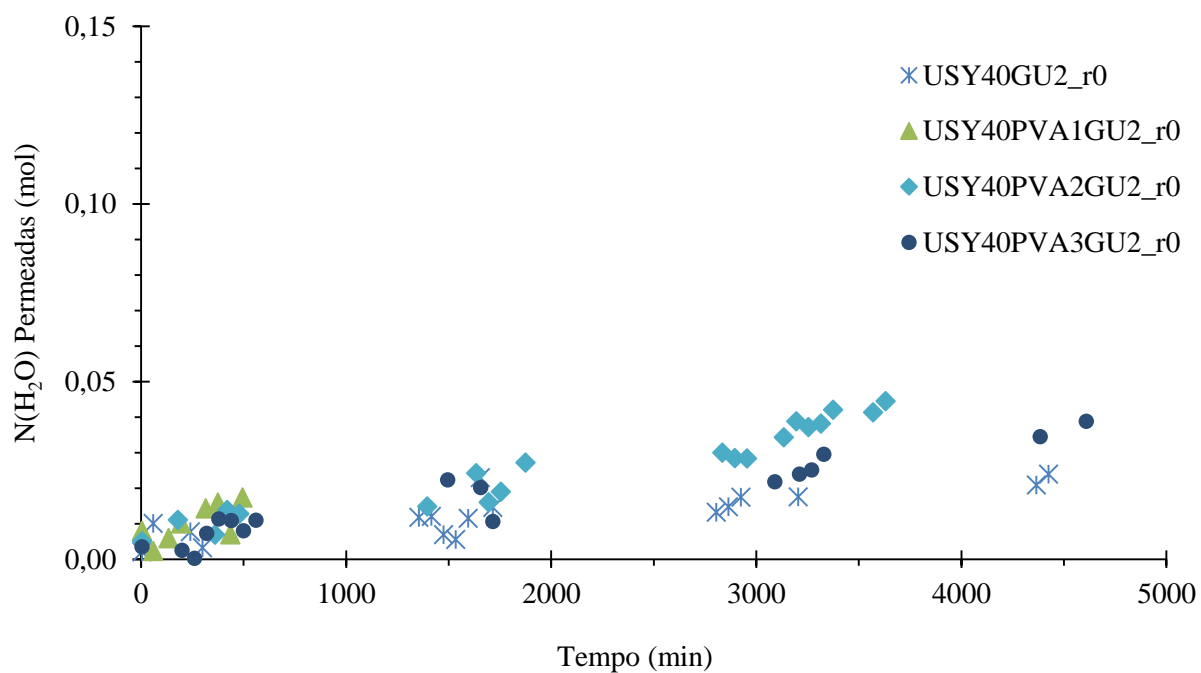


Figura 3.30 - Número de moles de água permeadas ao longo do tempo para as membranas USY40GU2, USY40PVA1GU2, USY40PVA2GU2 e USY40PVA3GU2.

3.2.3.4. Estudo do efeito da utilização de diferentes catalisadores

Para o estudo da utilização de diferentes catalisadores na reacção de acetalização realizada em reactor de membrana, foram comparados os dados de duas membranas, uma com 20% de carga de zeólito H-USY e outra com 20% de carga de KIT-6 sulfonado (membranas **USY20GU2** e **KS20GU2**, respectivamente). O gráfico da Figura 3.31 representa as curvas de conversão ao longo do tempo para ambas as membranas.

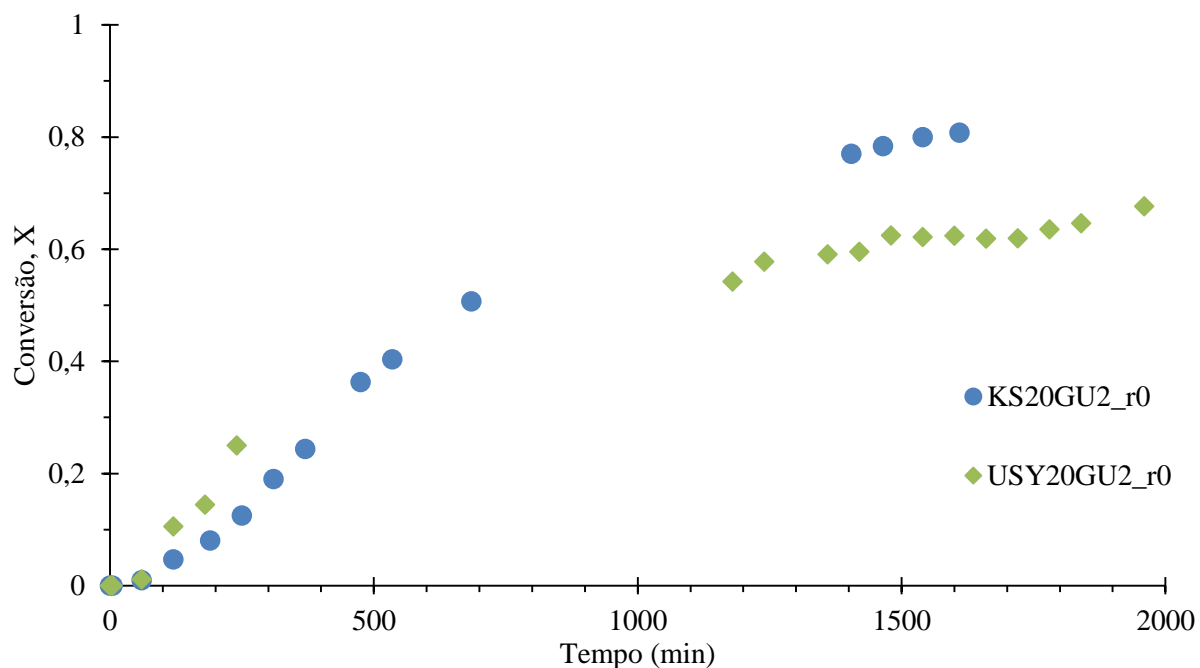


Figura 3.31 - Conversão da reacção de acetalização ao longo do tempo para as membranas KS20GU2 e USY20GU2.

Ao analisar o gráfico da Figura 3.31 percebe-se que o efeito de indução inicial é muito mais pronunciado na membrana com 20% de carga de KIT-6 sulfonado (**KS20GU2_r0**) do que na membrana com 20% de carga de zeólito H-USY (**USY20GU2_r0**). Este efeito pode ser justificado com a diferença de tamanhos de partícula dos diferentes catalisadores, uma vez que o zeólito apresenta partículas entre os 5-7 μm [42] e a sílica mesoporosa KIT-6 apresenta partículas com cerca de 0,1 μm [43]. As partículas mais pequenas da sílica mesoporosa KIT-6 (0,1 μm [43]) permitem que as cadeias de polímero sejam afastadas pelas interações do produto com essas mesmas cadeias, contrariamente ao que acontece com membrana **USY20GU2**, uma vez que as partículas do zeólito, de tamanho muito superior (5-7 μm [42]) mantêm as cadeias de polímero afastadas o suficiente para não se sentir o efeito das interações do produto com a cadeia do polímero. Por outro lado, a conversão de equilíbrio da reacção catalisada pelo KIT-6 sulfonado aparenta ser muito superior à da reacção de acetalização catalisada pelo zeólito H-USY. Esta disparidade pode estar relacionada com a diferença de rigidez entre ambas as membranas. A membrana **KS20GU2** é aquela que apresenta uma flexibilidade superior, facilitando o transporte de massa através da membrana.

Na Figura 3.31 não é possível ver a reacção a atingir o equilíbrio químico pois a membrana **KS20GU2** rompeu durante a reacção, no entanto é possível verificar pela evolução das curvas que a curva referente à membrana com 20% de carga de KIT-6 sulfonado (**KS20GU2_r0**) será aquela que atingirá uma conversão de equilíbrio mais elevada.

O gráfico que representa a quantidade de água permeada ao longo do tempo é apresentado de seguida na Figura 3.32, onde é possível verificar que a quantidade de água permeada pela membrana com 20% de carga de KIT-6 sulfonado é muito superior à da membrana **USY20GU2**. Esta observação corrobora os dados obtidos para a conversão de ambas as membranas.

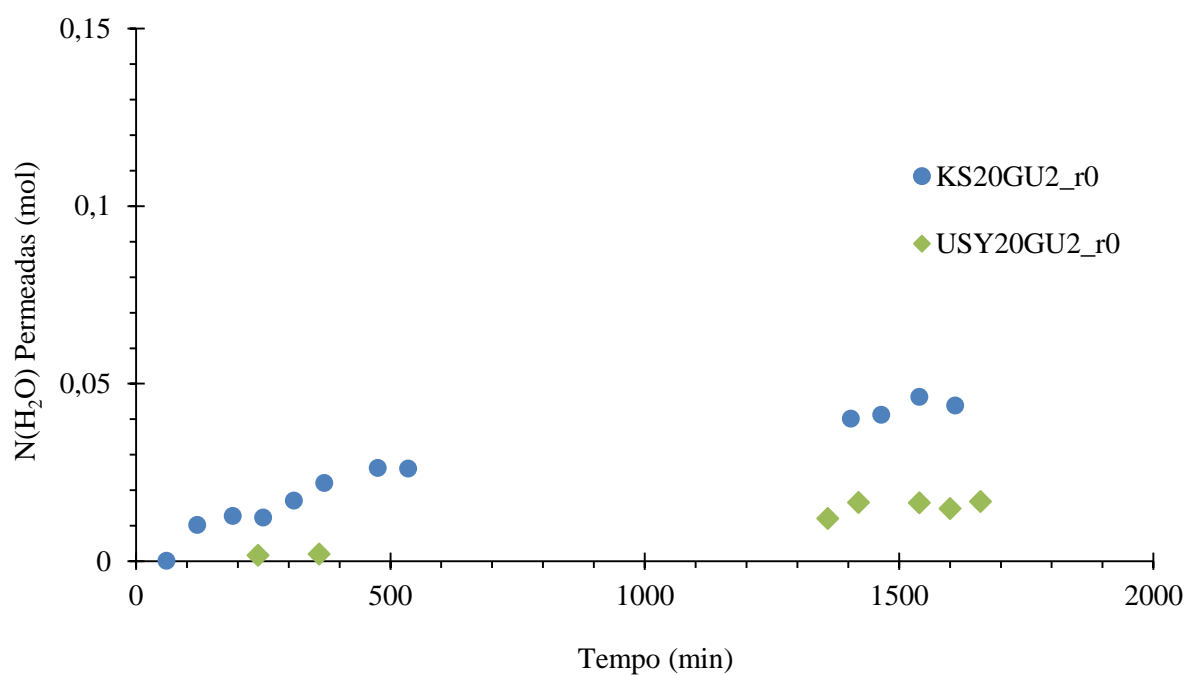


Figura 3.32 - Número de moles de água permeadas ao longo do tempo para as membranas KS20GU2 e USY20GU2.

4. Conclusões e trabalhos futuros

4.1. Conclusões

O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de membranas catalíticas compósitas, estas membranas foram preparadas por dispersão de dois tipos diferentes de catalisadores numa matriz polimérica de PVA, reticulada com glutaraldeído. Os catalisadores utilizados foram o zeólito H-USY CBV 720 e o catalisador KIT-6 sulfonado. Todas as membranas desenvolvidas foram posteriormente aplicadas na reacção de acetalização do glicerol com fenilacetaldeído em reaktor de membrana catalítica com pervaporação acoplada.

Numa primeira fase preparou-se o catalisador KIT-6 sulfonado sendo posteriormente caracterizado por titulações ácido-base e por adsorção de azoto a 77 K. O catalisador apresenta uma área superficial de BET de 897,66 g/m² e um tamanho médio de poros de 55,35 Å. A modelação cinética foi efectuada recorrendo ao modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo limitante. Foram realizados ensaios catalíticos a temperaturas diferentes (70, 80 e 100 °C), que permitiram concluir que a reacção de acetalização é uma reacção endotérmica pois, verifica-se que a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura.

As membranas catalíticas compósitas foram desenvolvidas recorrendo à técnica de inversão de fase, que se demonstrou eficaz pois, foi possível reproduzir membranas com massas e espessuras semelhantes. Recorrendo a estas membranas foram estudados o efeito da carga de catalisador, o efeito da espessura da camada selectiva, o efeito da reutilização das membranas e o efeito da utilização de catalisadores diferentes na membrana.

Através dos ensaios de inchamento concluiu-se que a capacidade da membrana inchar com água diminui com o aumento da carga de zeólito H-USY, devido às dimensões do zeólito e à sua função como espaçadoras das cadeias de polímero. Ao comparar membranas com cargas iguais mas com catalisadores diferentes concluiu-se a membrana que foi preparada com KIT-6 sulfonado exibe uma capacidade de inchar com água muito superior à registada pela membrana com zeólito H-USY. A membrana com catalisador KIT-6 sulfonado é também aquela que exibe o valor de ângulo de contacto mais baixo, pelo que será uma membrana com uma hidrofília superior à da membrana com zeólito H-USY.

Pela análise realizada através da espectroscopia de infravermelhos FTIR verificou-se que as membranas foram reticuladas, embora existam indicações de que por vezes a reticulação pode ter sido incompleta, ficando assim um grupo carbonilo pertencente ao glutaraldeído por reagir. Na membrana com 20% de carga de catalisador KIT-6 sulfonado foi ainda possível verificar, para além das bandas

relativas à reticulação, a presença de grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) que estão associados ao catalisador KIT-6 sulfonado.

Com o objectivo de se estudar os efeitos da carga de catalisador, da espessura da camada selectiva, da reutilização das membranas e o efeito da utilização de catalisadores diferentes na membrana, realizaram-se ensaios de estudo da actividade catalítica em reator de membrana com pervaporação acoplada.

O estudo do efeito da carga de zeólito H-USY, por análise das curvas de conversão, revela que com o aumento da carga de catalisador há uma diminuição do período de indução. Este aumento deve-se provavelmente ao efeito espaçador das partículas de zeólito que dá origem à libertação de um elevado número de grupo OH das interações intercadeias, o que possibilita a fixação de moléculas de acetal. Por outro lado, não se regista um aumento da velocidade inicial da reacção com o aumento da carga, como seria expectável, o que indica que as partículas de zeólito H-USY criam um efeito barreira, dificultando a passagem das moléculas de reagente. Relativamente à influência do aumento da carga de catalisador na quantidade de água permeada verificou-se também que há uma diminuição da quantidade de água permeada com o aumento da carga de zeólito H-USY, à excepção da membrana **USY10GU2**, provavelmente devido ao aumento das limitações difusionais provocadas pelo efeito barreira oferecido pelo zeólito H-USY.

O estudo efectuado de forma a determinar o efeito da reutilização das membranas revela que há uma diminuição do período de indução da primeira para a segunda utilização da membrana de 10% de carga de catalisador, consequência do aumento da difusividade do reagente. Esse aumento deve-se às interações do produto com a cadeia polimérica do PVA, afastando assim as cadeias de polímero. Outra das consequências deste acontecimento é o aumento da velocidade inicial da reacção na segunda utilização da membrana face à primeira utilização.

O aumento da espessura da camada selectiva da membrana através da adição de uma camada de PVA revela um aumento da conversão de equilíbrio da reacção face às membranas que não exibem essa camada adicional de PVA.

A utilização da membrana compósita com 20% de carga catalisador KIT-6 disperso na matriz de PVA demonstrou a existência de um período de indução superior face à membrana com a mesma carga de zeólito H-USY. Por outro lado, é expectável que a conversão de equilíbrio da reacção exiba valores mais elevados para a membrana **KS20GU2**. O efeito de indução é justificado pela diferença de tamanhos de partícula dos catalisadores utilizados. As partículas de KIT-6 ($0,1\text{ }\mu\text{m}$ [43]) permitem que as cadeias de polímero sejam afastadas pelas interações do produto com essas mesmas cadeias, contrariamente ao que acontece com o zeólito ($5\text{--}7\text{ }\mu\text{m}$ [42]) que mantem as cadeias de polímero afastadas o suficiente para não se sentir o efeito das interações do produto com a cadeia do polímero. A justificação à disparidade exibida nas conversões de equilíbrio da reacção para ambas as membranas pode estar,

provavelmente, relacionada com a rigidez exibida por cada uma das membranas. A membrana **KS20GU2** possui uma flexibilidade superior face à membrana **USY20GU2**, o que facilita o transporte de massa na membrana.

4.2. Trabalhos futuros

De forma a dar continuidade ao trabalho experimental realizado, sugerem-se alguns trabalhos futuros.

Seria importante efectuar a modelação cinética de todos os resultados obtidos nos ensaios catalíticos realizados em reactor de membrana, de forma a avaliar, de uma forma mais precisa, os efeitos da carga de catalisador, da espessura da camada selectiva e da utilização de diferentes catalisadores, nas propriedades de transporte e sorção das membranas catalíticas.

Por outro lado, seria também interessante adicionar a microscopia electrónica à caracterização das membranas, de forma a determinar, com mais precisão, a espessura das camadas catalítica e selectiva de cada uma das membranas. Assim, seria possível determinar qual a influência da espessura da camada selectiva na conversão de equilíbrio da reacção.

Por último, sugere-se o aprofundamento do estudo das membranas com catalisador KIT-6 sulfonado, preparando membranas com cargas de catalisador diferentes e com diferentes espessuras de camada selectiva, uma vez que estas apresentam resultados bastante satisfatórios face às membranas com zeólito H-USY.

5. Referencias Bibliográficas

- [1] X. Chen , Y. Shen e Y. Zheng, “Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery,” *Chem. Rev.*, vol. 108, pp. 5253-5277, 2008.
- [2] J. Panten e H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials - Preparation, Properties and Uses*, Weinheim, Germany: WILEY - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [3] M. J. Climent, A. Corma e A. Velly, “Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 263, pp. 155-161, 2004.
- [4] J. Cejka, A. Corma e S. Zones, *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [5] T. Ceia, *Desenvolvimento de membranas catalíticas para a produção de aroma de jacinto a partir de glicerol*, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa: Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, 2012.
- [6] M. Climent, A. Corma e S. Iborra, “Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals,” *Chem. Rev.*, vol. 111, pp. 1072-1133, 2011.
- [7] M. Guisnet e F. Ribeiro, *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catalise*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- [8] B. Xu, S. Bordiga, R. Prins e J. van Bokhoven, “Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 333, pp. 245-253, 2007.
- [9] D. Verboekend, G. Vilé e J. Pérez-Ramírez, “Hierarchical Y and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies,” *Advanced Functional Materials*, vol. 22, pp. 916-928, 2012.
- [10] S. Almutairi, B. Mezari, G. Filonenko, P. Magusin, M. Rigutto, E. Pidko e E. Hensen, “Influence of Extraframework Aluminum on the Brønsted Acidity and Catalytic Reactivity of Faujasite Zeolite,” *ChemCatChem*, vol. 5, pp. 452-466, 2013.
- [11] J. Figueiredo e F. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- [12] S. Abdollahzadeh-Ghom, X. Illa, J. Morante, A. Rodríguez e C. Zamani, “Mesoporous Silica: A Suitable Adsorbent for Amines,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, pp. 1303-1308, 2009.
- [13] Y. Wan e D. Zhao, “On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates,” *Chemical Reviews*, vol. 107, nº 7, pp. 2821-2860, 2007.
- [14] T. Kim, F. Kleitz, B. Paul e R. Ryoo, “MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 7601-7610, 2005.

- [15] L. Kumaresan, V. Murugesan, M. Palanichamy e A. Prabhu, "Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol," *Applied Catalysis A: General*, vol. 360, pp. 59-65, 2009.
- [16] A. Chesne, A. Neimark, P. Ravikovitch, K. Schumacher e K. Unguer, "Characterization of MCM-48 Materials," *Langmuir*, vol. 16, pp. 4648-4654, 2000.
- [17] I. Agirre, P. Arias, M. Guemez, A. Montelica, H. van Veen e J. Vente, "Acetalization reaction of ethanol with butyraldehyde coupled with pervaporation. Semi-batch pervaporation studies and resistance of HybSi® membranes to catalyst impacts," *Journal of Membrane Science*, vol. 371, pp. 179-188, 2011.
- [18] T. A. Peters, "Catalytic pervaporation membranes for close integration of reaction and separation," Library Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2006.
- [19] X. Feng e R. Y. Huang, "Studies of a membrane reactor: esterification facilitated by pervaporation," *Chemical Engineering Science*, vol. 51, n° 20, pp. 4673-4679, 1996.
- [20] F. Hung, S. Lim, B. Park, M. Sahimi e T. Tsotsis, "Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification," *Chemical Engineering Science*, vol. 57, pp. 4933-4946, 2002.
- [21] G. Barbieri, A. Brunetti e F. Scura, "Modelling and Simulation of Catalytic Membrane Reactors," em *Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 3*, University of Calabria Rende (CS), Italy, Elsevier B.V., 2010, pp. 57-76.
- [22] N. E. Benes, J. T. Keurentjes e T. A. Peters, "Zeolite-Coated Ceramic Pervaporation Membranes; Pervaporation-Esterification Coupling and Reactor Evaluation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 9490-9496, 2005.
- [23] M. Bonchio, M. Carraro, E. Drioli, E. Fontananova, M. Gardan e G. Scorrano, "Catalytic Membranes and Membrane Reactors: An Integrated Approach to Catalytic Process with High Efficiency and a Low Environmental Impact," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 29, n° 11, pp. 1152-1158, 2008.
- [24] Y. Luo, P. Yu e L. Zhang, "Dehydration of caprolactam–water mixtures through cross-linked PVA composite pervaporation membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 306, pp. 93-102, 2007.
- [25] J. Caro, "Basic Aspects of Membrane Reactors," em *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Leibniz Universitat Hannover, Hanover, Germany, Elsevier BV, 2010, pp. 1-20.
- [26] B. Van der Bruggen, "Pervaporation Membrane Reactors," em *Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 3*, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium, Elsevier B.V., 2010, pp. 135-159.
- [27] A. Caruso e R. Molinari, "Photocatalytic Processes in Membrane Reactors," em *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, University of Calabria, Arcavacata di Rende (CS), Italy, Elsevier B.V., 2010, pp. 165-189.

- [28] I. F. Vankelecom, "Polymeric Membranes in Catalytic Reactors," *Chemical Reviews*, vol. 102, pp. 3779-3810, 2002.
- [29] E. Drioli e E. Fontananova, "Catalytic Membranes and Membrane Reactors," em *Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 3*, Institute of Membrane Technology, ITM-CNR, University of Calabria,, Elsevier B.V., 2010, pp. 109-130.
- [30] M. G. Buonomenna, S. H. Choi e E. Drioli, "Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role," *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 26-34, 2010.
- [31] V. S. Pratowidodo, "Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane," *Journal of Molecular Structure*, vol. 739, pp. 207-212, 2005.
- [32] M. G. Buonomenna, E. Drioli e S. S. Ozdemir, "Catalytic polymeric membranes: Preparation and application," *Applied Catalysis A: General*, vol. 307, pp. 167-183, 2006.
- [33] J. M. Dias, I. M. Fonseca, L. Guerreiro, R. M. Martin-Aranda, R. Oliveira, P. M. Pereira, A. M. Ramos e J. Vital, "PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis," *Catalysis Today*, vol. 156, pp. 191-197, 2010.
- [34] Y.-L. Hsieh e Y. Wang, "Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) Fibrous Membranes with Glutaraldehyde and PEG Diacylchloride," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, pp. 3249-3255, 2010.
- [35] T. L. Alves, C. P. Borges e K. C. Figueiredo, "Poly(vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Conditions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 111, pp. 3074-3080, 2008.
- [36] X.-H. Ma, J. Ren, Z.-L. Xu e H.-K. Yuan, "Dehydration of ethyl acetate aqueous solution by pervaporation using PVA/PAN hollow fiber composite membrane," *Desalination*, vol. 280, pp. 252-258, 2011.
- [37] K.-H. Lee e C.-K. Yeom, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde," *Journal of Membrane Science*, vol. 109, pp. 257-265, 1996.
- [38] F. Li, Y. Wang, D. Wang e F. Wei, "Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption," *Carbon*, vol. 42, pp. 2375-2383, 2004.
- [39] "Zeolyst International," Zeolite Y, [Online]. Available: <http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zeolite-y.aspx>. [Acedido em 24 7 2013].
- [40] F. Becerra, L. E. Cruz-Barba, A. González-Álvarez, A. Martínez-Ruvalcaba e J. C. Sánchez-Díaz, "Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 3, n° 1, pp. 25-32, 2009.
- [41] R. Forch, A. Jenkins e H. Schonherr, "Appendix C: Contact Angle Goniometry," em *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology*, Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, pp. 471-473.

- [42] "Tosoh," Zeolites for Catalysts, [Online]. Available: <http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zeolites-for-catalysts>. [Acedido em 17 9 2013].
- [43] J. K. Shon, S. S. Kong, S. S. Kim, M. S. Kang e J. M. Kim, "Synthesis of mesoporous iron oxide nanoparticles from mesoporous silica template via nano-replication," *Functional Materials Letters*, vol. 1, n° 2, pp. 151-154, 2008.
- [44] H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. n. Souza e A. A. Mansur, "FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde," *Materials Science and Engineering C*, vol. 28, pp. 539-548, 2008.
- [45] M. Kaneko e H. Sato, "Sulfonation of Poly(propylene) Films with Fuming Sulfuric Acid," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 206, pp. 456-463, 2005.

6. Anexos

Anexo A. Curva de calibração do caudal volumétrico de azoto

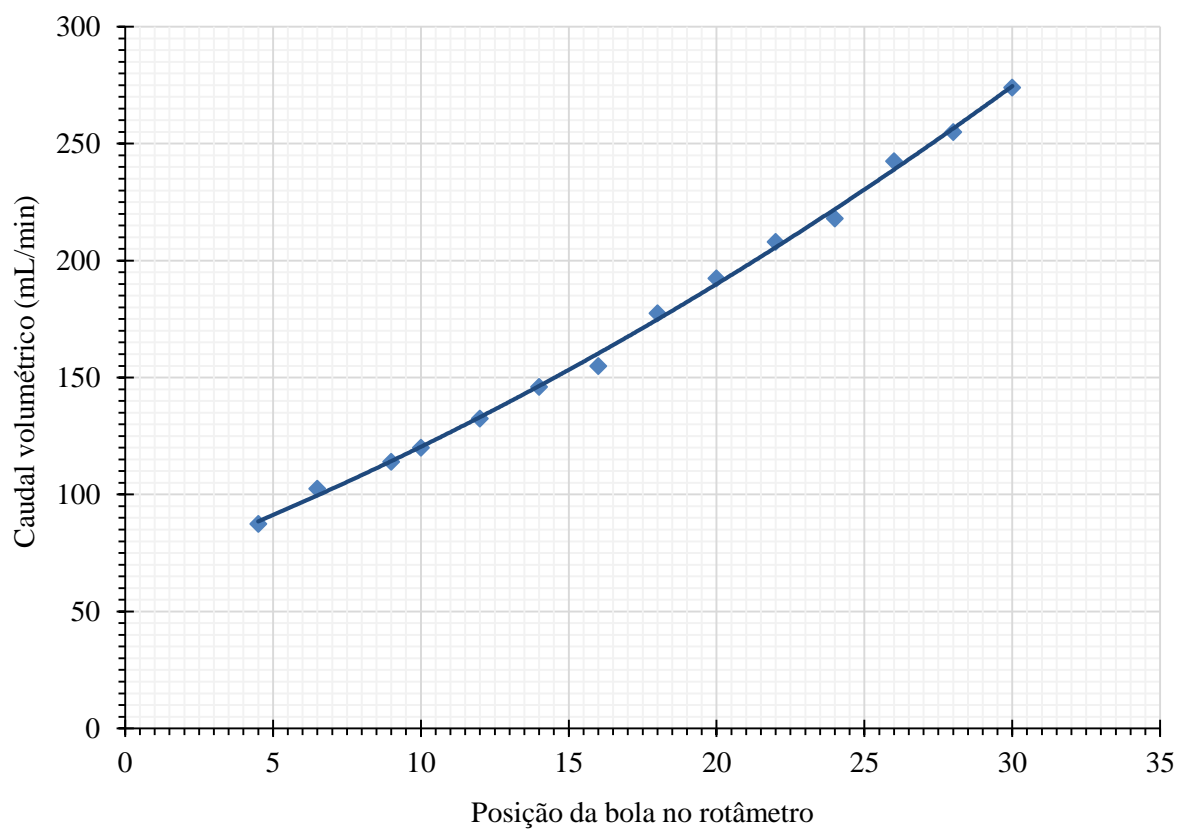


Figura 6.1– Curva de calibração do caudal volumétrico de azoto relativa à posição da bola vermelha no rotâmetro.

Anexo B. Caracterização do Catalisador

Anexo B.1. Isotérmicas de adsorção

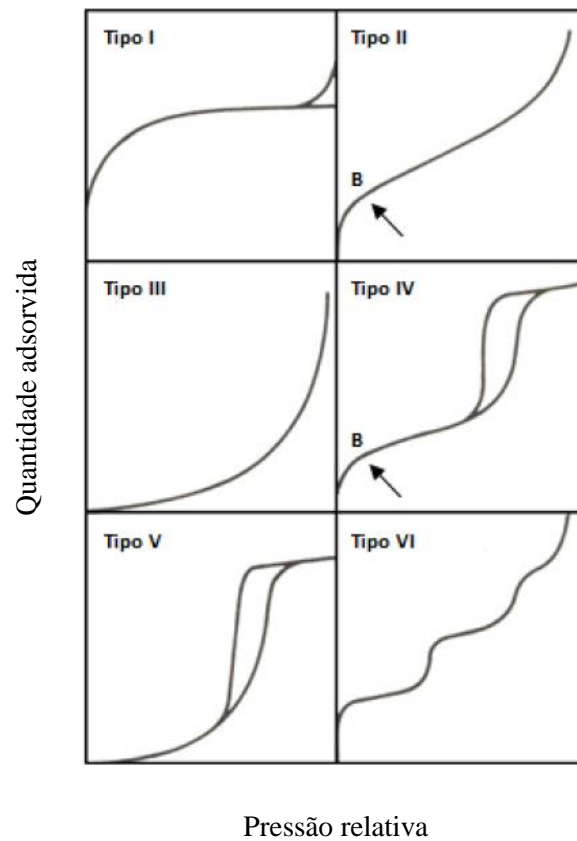


Figura 6.2 – Classificação IUPAC para isotérmicas de adsorção de gases. Adaptado de [11].

Anexo B.2. Tipos de histerese

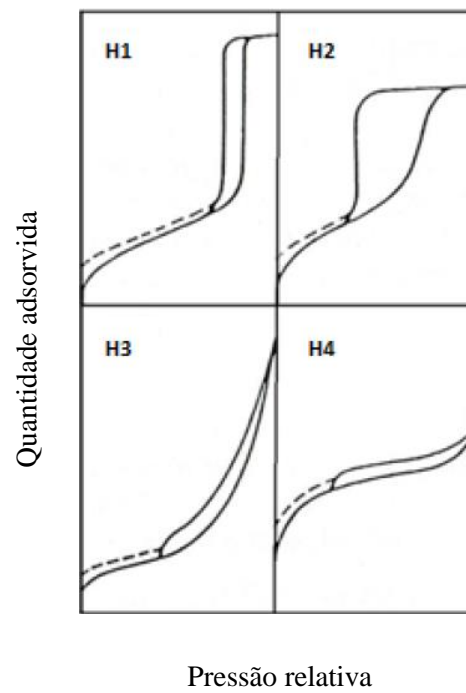
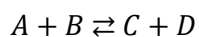


Figura 6.3 – Classificação IUPAC para os tipos de histerese. Adaptado de [11].

Anexo C. Dedução da expressão da variação da conversão segundo o modelo Langmuir-Hinshelwood

Reacção genérica:



A \equiv Fenilacetaldeído

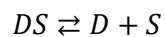
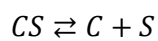
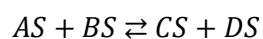
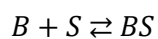
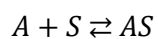
B \equiv Glicerol

C \equiv 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

D \equiv Água

Mecanismo admitindo a reacção de superfície como passo controlador

Mecanismo reaccional genérico:



A \equiv Fenilacetaldeído

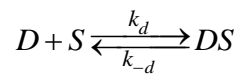
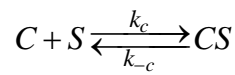
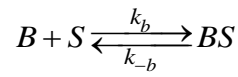
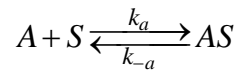
B \equiv Glicerol

C \equiv 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

D \equiv Água

S \equiv Centro activo livre

As reacções de adsorção deste mecanismo serão então:



As constantes de adsorção são dadas por:

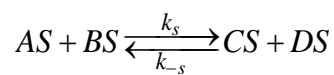
$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A C_S} = \frac{k_a}{k_{-a}} \Rightarrow C_{AS} = K_A C_A C_S$$

$$K_B = \frac{C_{BS}}{C_B C_S} = \frac{k_b}{k_{-b}} \Rightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S$$

$$K_C = \frac{C_{CS}}{C_C C_S} = \frac{k_c}{k_{-c}} \Rightarrow C_{CS} = K_C C_C C_S$$

$$K_D = \frac{C_{DS}}{C_D C_S} = \frac{k_d}{k_{-d}} \Rightarrow C_{DS} = K_D C_D C_S$$

A reacção de superfície é traduzida por:



A lei cinética é dada por:

$$-r'_A = k'_s C_{AS} C_{BS} - k'_{-s} C_{CS} C_{DS} \Leftrightarrow -r'_A = k' \left(C_{AS} C_{BS} - \frac{C_{CS} C_{DS}}{K_S} \right)$$

Do balanço molar ao reactor vem que:

$$-r_A = \frac{W}{V}(-r'_A) = \frac{W}{V}k' \left(C_{AS}C_{BS} - \frac{C_{CS}C_{DS}}{K_S} \right) \Leftrightarrow -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V}k' \left(C_{AS}C_{BS} - \frac{C_{CS}C_{DS}}{K_S} \right)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V}k' \left(K_A C_A C_S K_B C_B C_S - \frac{K_C C_C C_S K_D C_D C_S}{K_S} \right)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k' \cdot C_S^2 \cdot K_A K_B \left(C_A C_B - \frac{K_C C_C K_D C_D}{K_A K_B K_S} \right)$$

A concentração total de centros activos é definida pela soma dos centros activos livres com os centros activos ocupados por cada espécie, com tal:

$$C_t = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS} = C_S + K_A C_A C_S + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + K_D C_D C_S$$

$$C_t = C_S(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D}$$

Substituindo, vem:

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k' \left(\frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D} \right)^2 K_A K_B \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_{eap}} \right)$$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left(\frac{C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_{eap}}}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2} \right)$$

sabendo que:

$$k'_{ap} = k'_S K_A K_B C_t^2$$

e que no equilíbrio químico:

$$-r_A = 0 \Rightarrow K_A C_A K_B C_B - \frac{K_C C_C K_D C_D}{K_S} \Leftrightarrow \frac{C_{Ce} C_{De}}{C_{Ae} C_{Be}} = \frac{K_A K_B K_S}{K_C K_D} = K_{eap}$$

Estequiometria:

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X = C_{A0} \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X \right) = C_{A0}(\theta_B - X)$$

$$C_C = C_D = C_{A0}X$$

Substituindo as concentrações de todas as espécies em função da concentração inicial de A:

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left(\frac{C_{A0}(1 - X)C_{A0}(\theta_B - X) - \frac{C_{A0}X C_{A0}X}{K_{eap}}}{(1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X)^2} \right)$$

$$\therefore -\frac{d(C_{A0}X)}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0}^2 \left(\frac{(1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}}}{(1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X)^2} \right)$$

$$\therefore C_{A0} \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0}^2 \left(\frac{(1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}}}{(1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X)^2} \right)$$

Pelo método de Euler:

$$\frac{dX}{dt} \cong \frac{\Delta X}{\Delta t}$$

Em que:

$$\Delta X = X_{i+1} - X_i$$

Pelo que se obtém,

$$X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V} k'_{ap} C_{A0} \left(\frac{(1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{eap}}}{(1 + K_A C_{A0}(1 - X_i) + K_B C_{A0}(\theta_B - X_i) + K_C C_{A0} X_i + K_D C_{A0} X_i^2)} \right) \Delta t$$

Anexo D. Curvas cinéticas

Efeito da temperatura

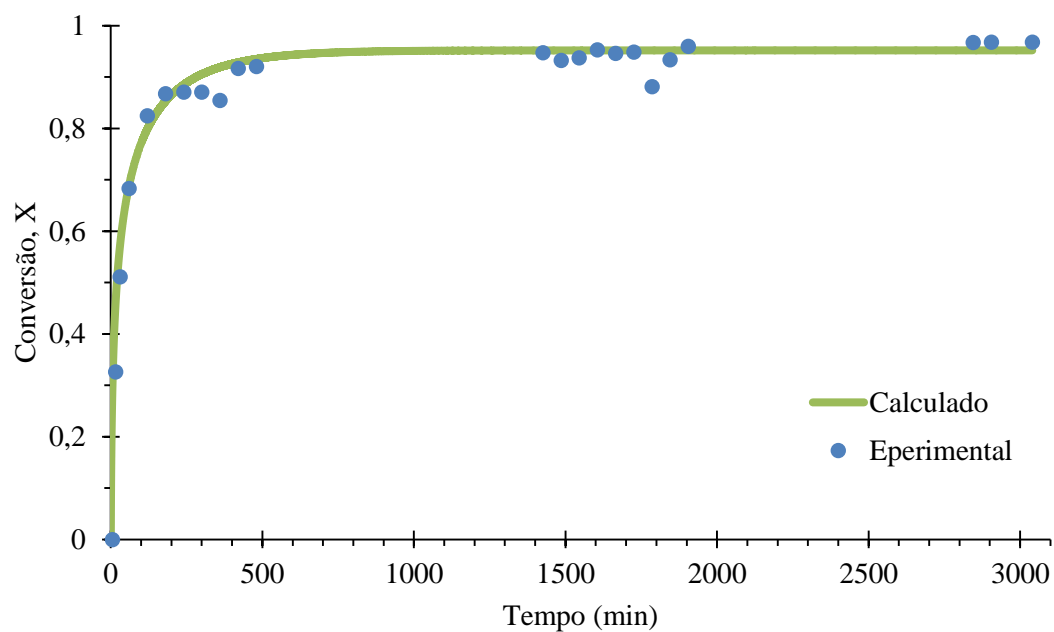


Figura 6.4 - Variação da conversão experimental e da conversão calculada através do modelo Langmuir-Hinshelwood para a reacção a 80 °C.

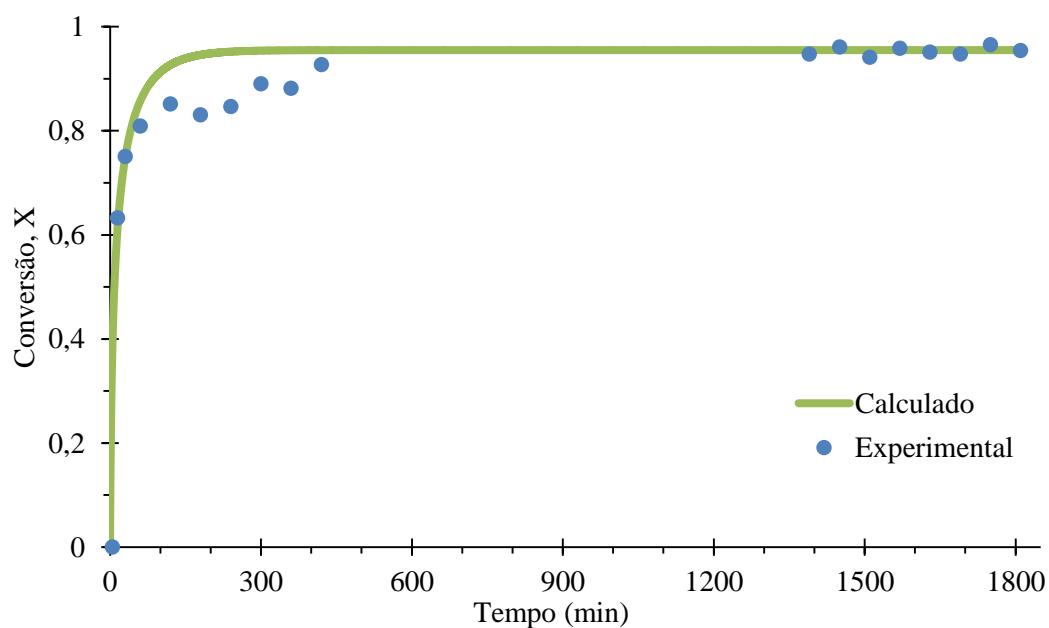


Figura 6.5 - Variação da conversão experimental e da conversão calculada através do modelo Langmuir-Hinshelwood para a reacção a 100 °C.

Anexo E. Espectros de infravermelho

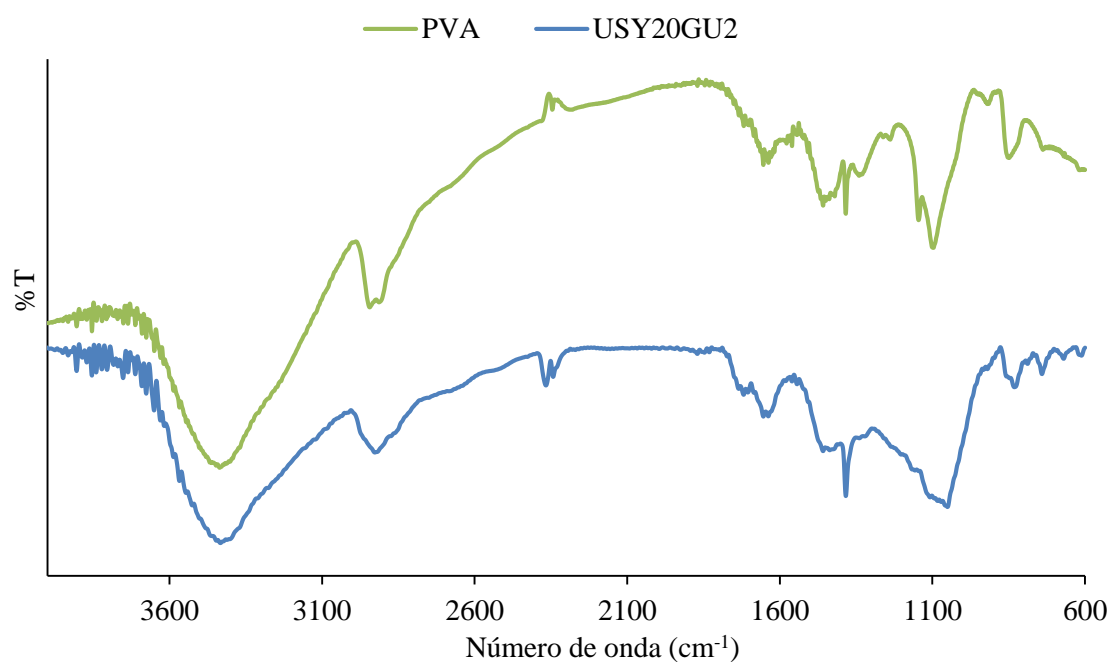


Figura 6.6 – Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY20GU2 com o espectro do PVA.

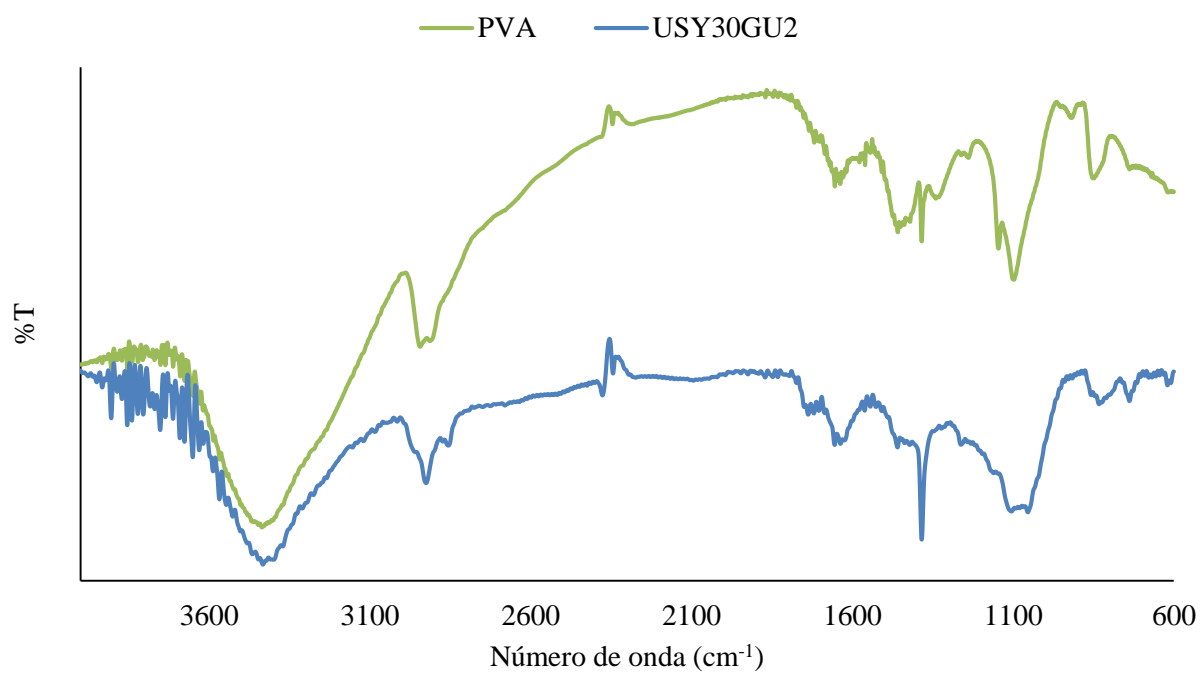


Figura 6.7 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY30GU2 com o espectro do PVA.

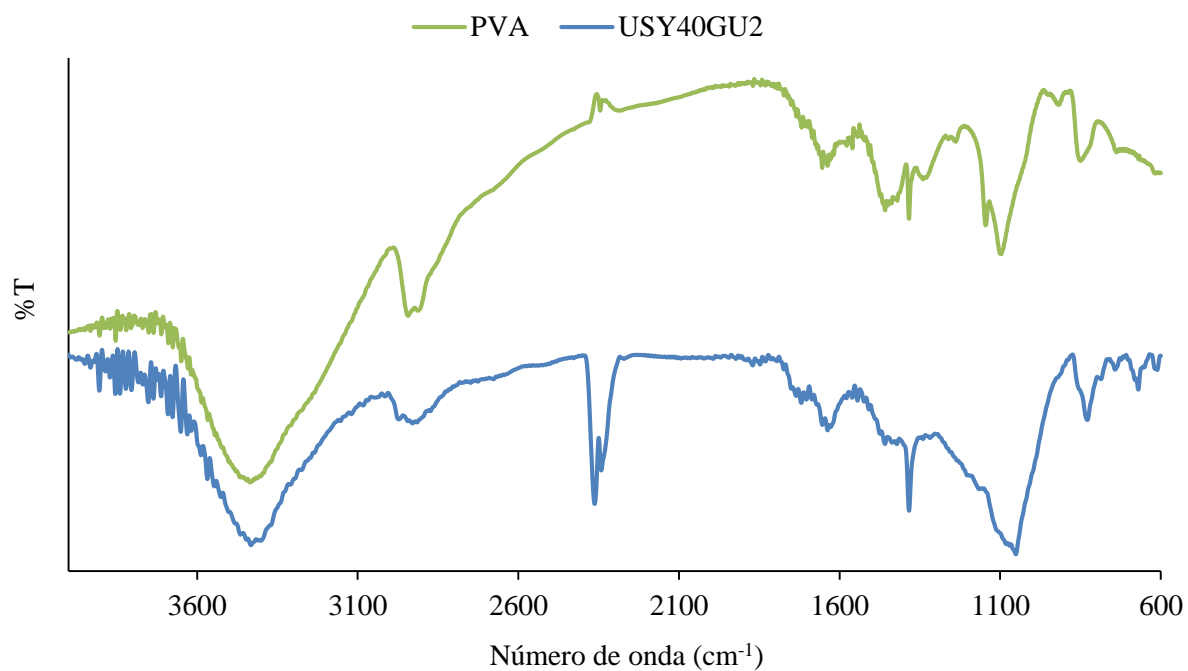


Figura 6.8 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY40GU2 com o espectro do PVA.

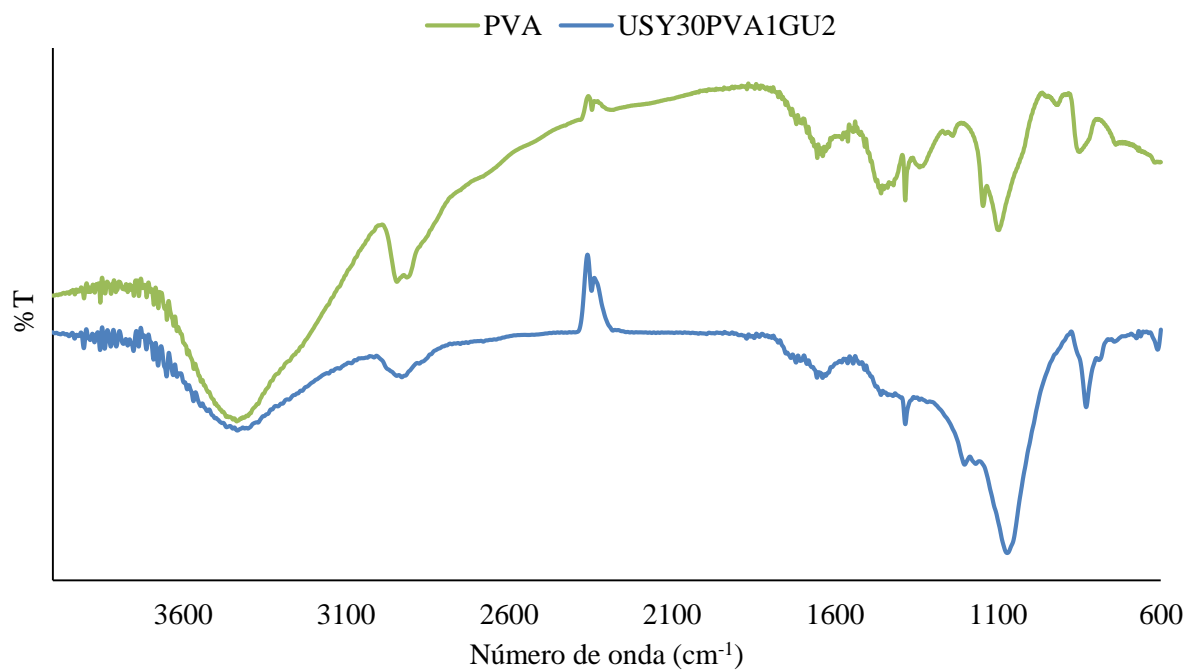


Figura 6.9 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY30PVA1GU2 com o espectro do PVA.

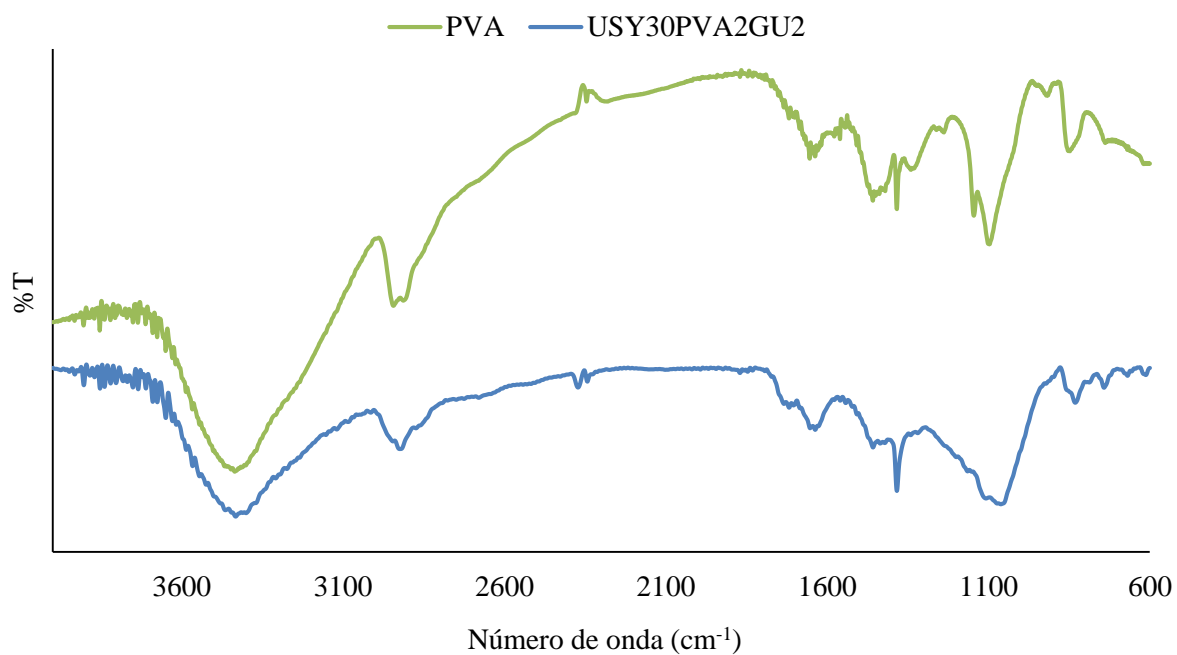


Figura 6.10 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY30PVA2GU2 com o espectro do PVA.

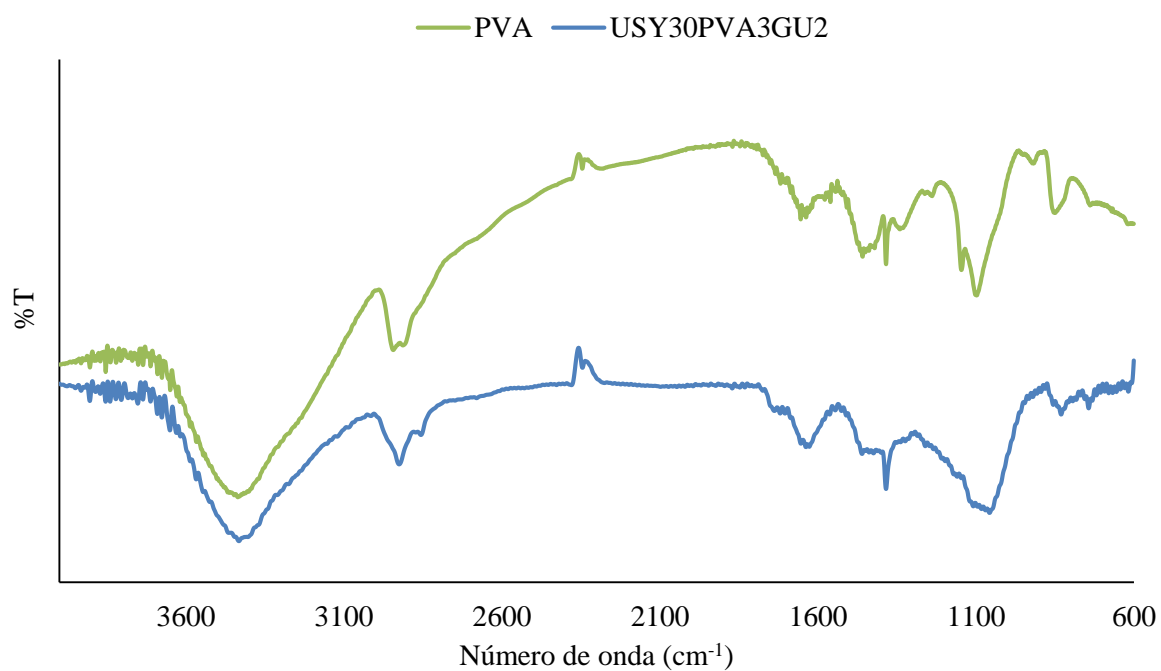


Figura 6.11 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY30PVA3GU2 com o espectro do PVA.

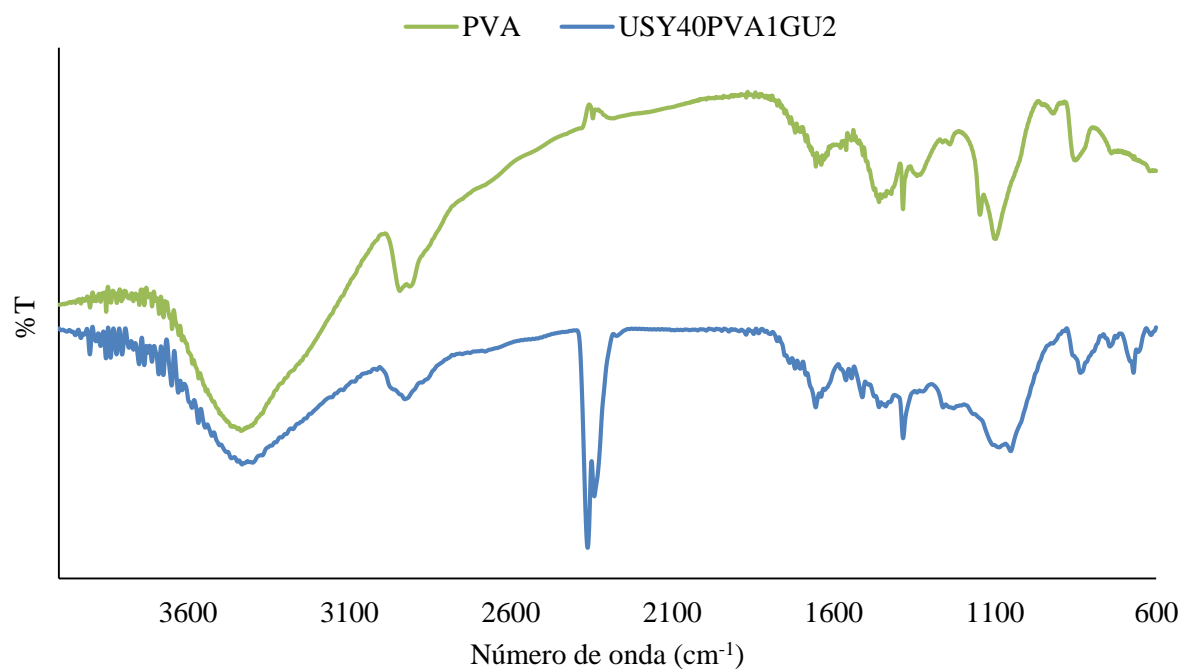


Figura 6.12 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY40PVA1GU2 com o espectro do PVA.

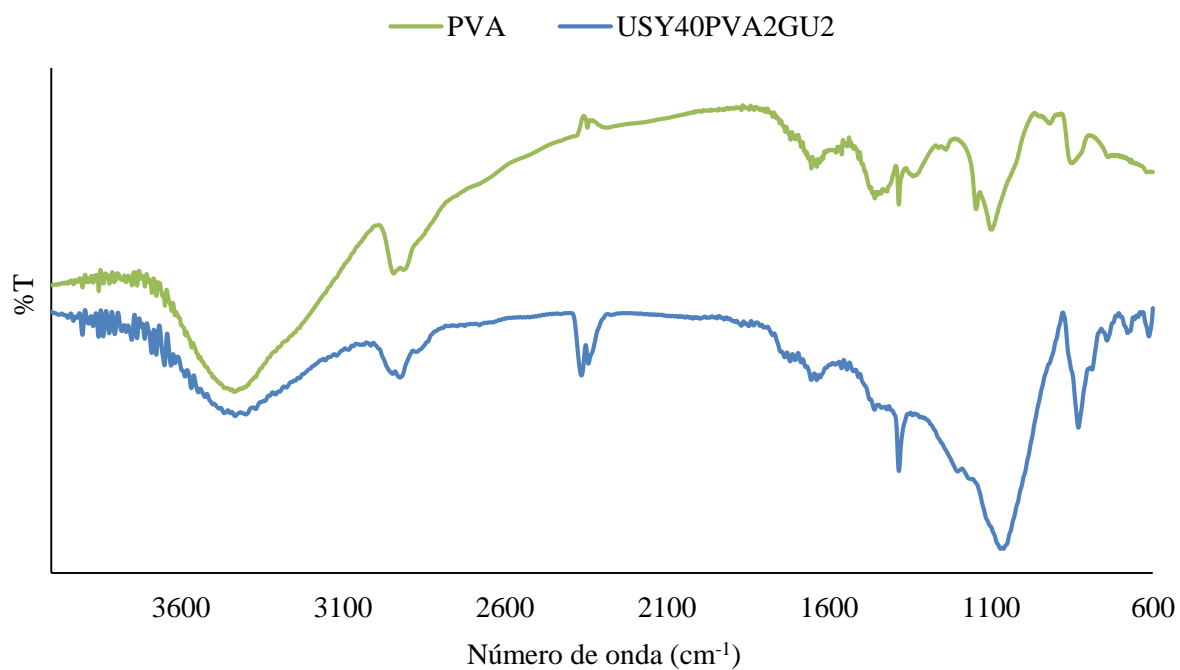


Figura 6.13 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY40PVA2GU2 com o espectro do PVA.

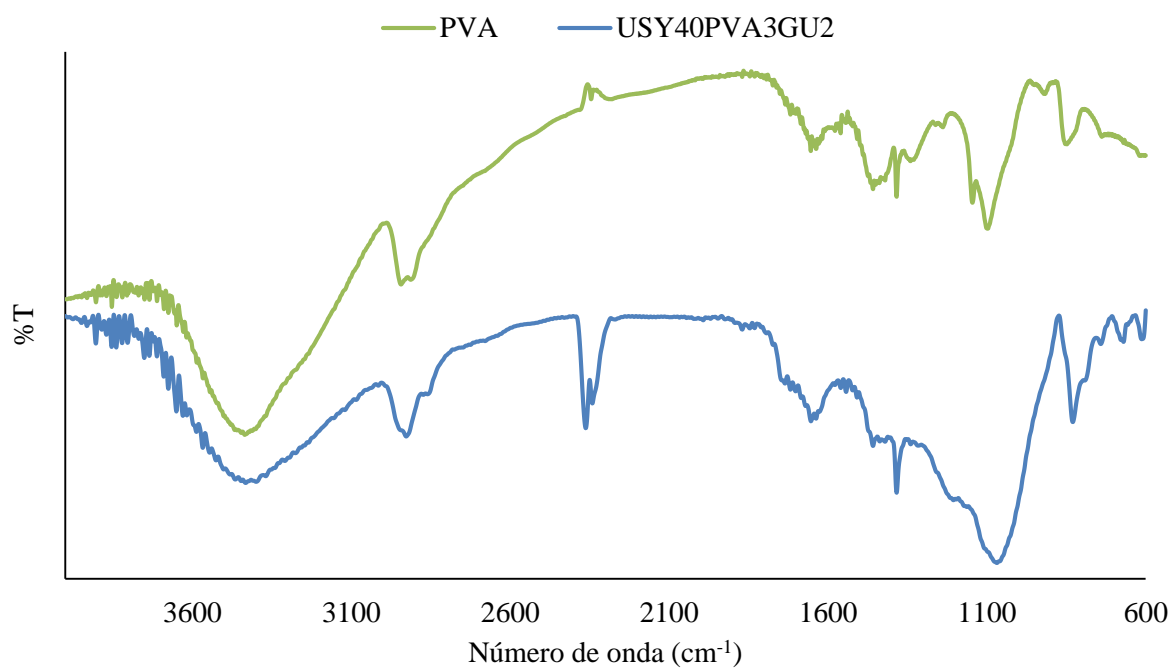


Figura 6.14 - Comparação do espectro de infravermelho da membrana USY40PVA3GU2 com o espectro do PVA.